

Obsah

ÚVOD	3
1 CÍL PRÁCE	4
2 TEORETICKÁ ČÁST	5
2.1 CO JE TO KERAMIKA	5
2.2 STRUKTURA KERAMIKY A PŘÍČINA KŘEHKOSTI	5
2.3 VÝROBA KERAMIKY	7
2.3.1 Lití z tekutých suspenzí	8
2.3.2 Tvarování plastického těsta	9
2.3.3 Lisování práškových směsí tlakem	10
2.3.4 Injekční vstřikování.....	11
2.3.5 Sušení	12
2.3.6 Tepelné zpracování.....	12
2.4 VLASTNOSTI ŽÁROVZDORNÉ KERAMIKY A JEJICH MĚŘENÍ.....	12
2.4.1 Žárovzdornost	12
2.4.2 Únosnost v žáru	13
2.4.3 Odolnost proti změnám teploty	13
2.4.4 Tepelná vodivost.....	14
2.4.5 Teplotní roztažnost.....	14
2.4.6 Dodatečné objemové změny	14
2.4.7 Odolnost proti korozi	15
2.4.8 Hustota.....	15
2.4.9 Objemová hmotnost	17
2.4.10 Pevnost	17
2.5 KLASIFIKACE ŽÁROVZDORNÝCH MATERIÁLŮ	18
2.5.1 Podle chemicko-mineralogického složení.....	18
2.5.2 Dále keramiky můžeme dělit podle způsobu dodávání:	18
2.5.3 Podle zpracování:	18
2.6 MECHANICKÉ VLASTNOSTI	19
2.6.1 Pevnost	19
2.6.2 Pórovitost	19
2.7 SPECIÁLNÍ ŽÁROVZDORNÁ KERAMIKA $Al_2O_3 - ZrO_2 - SiO_2$	20
2.7.1 Použití výrobků z eucoru	21
2.7.2 Hlavní fyzikální vlastnosti:	21
2.7.3 Výroba eucoru	23
2.8 FÁZOVÉ DIAGRAMY TERNÁRNÍ SOUSTAVY $Al_2O_3 - ZrO_2 - SiO_2$.....	24
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	26
3.1 VZORKOVÝ MATERIÁL.....	26
3.1.1 dodané vzorky	26
3.1.2 příprava vzorků.....	26
3.2 EXPERIMENTÁLNÍ TECHNIKA	28
3.2.1 metalografie	28
3.2.2 chemická mikroanalýza	32
3.2.3 fázová analýza.....	33

3.2.4	měření mikrotvrlosti	35
3.3	VÝSLEDKY MĚŘENÍ	36
3.3.1	metalografie	36
3.3.2	chemická mikroanalýza	40
3.3.3	fázová analýza	43
3.3.4	měření mikrotvrlosti	44
3.4	DISKUSE VÝSLEDKŮ	46
4	ZÁVĚR.....	48
	Seznam použité literatury.....	49

Úvod

V současné době se keramika, jako anorganický nekovový materiál, řadí do skupiny konstrukčních materiálů se specifickými vlastnostmi. Takovéto zařazení jí bylo uděleno díky jejímu charakteru heterogenní struktury, která je tvořena krystalickou látkou se složitou kubickou nebo hexagonální strukturou s amorfni skelnou fází s přítomností většího případně menšího množství pórů.

Konstrukční keramika se od tradiční keramiky liší chemickou a fyzikální homogenitou a zejména svým iontovým či kovalentním typem vazby, který ji předurčuje k využití pro náročné konstrukční prvky, například v oblasti vysokoteplotních aplikací.

Výroba keramiky je založena na vytvarování a tepelném zpracování práškových látek, jež se žárem zpevní a zhutní.

Největším výrobcem keramiky s obchodním názvem „EUCOR“, která vzniká jako korundo-baddeleyitový materiál tavením přírodního čediče, tvořeného převážně oxidem hlinitým (Al_2O_3), oxidem zirkoničitým (ZrO_2), oxidem křemičitým (SiO_2), a dále ve stopovém množství i dalšími přísadami, jako jsou oxid železitý (Fe_2O_3), oxid titaničitý (TiO_2), oxid vápenatý (CaO), oxid sodný (Na_2O), oxid draselný (K_2O), v elektrických obloukových pecích, je v České republice firma EUTIT s.r.o. Mariánské Lázně [19].

Z mineralogického hlediska je vstupní surovina tvořena směsí korundu, baddeleyitu a skelné fáze.

1 Cíl práce

Práce si klade za cíl přehledně zpracovat základní přehled mechanických vlastností lité korundo-baddeleyitové keramiky v přímé návaznosti na fázové složení a strukturu daného materiálu.

2 Teoretická část

2.1 Co je to keramika

Keramika představuje zvláštní, velmi širokou, skupinu nekovových konstrukčních materiálů, vyznačujících se specifickými vlastnostmi, odlišnými od většiny kovových slitin, zejména chemickým složením, strukturou i vlastnostmi.

Původní název keramika je odvozen z řeckého slova kerannimi (míchá) a keramos (výrobek vzniklý mísením).

Moderní definice keramiky zní:

„Materiál převážně krystalický, složený především z anorganických sloučenin nekovového charakteru“. Tato definice platí pro tradiční keramiku (porcelán, kamenina, šamot, cement, cihly), vyrobených za použití přírodních surovin.

Příčinou odlišných vlastností ve srovnání s kovy je především jejich vnitřní stavba. Vlastnosti keramiky do značné míry závisejí na vlastnostech suroviny z daného naleziště. Tradiční keramika se vyrábí ze surovin nacházejících se v přírodě: z jílu, křemene a živce.

Keramiku lze také zjednodušeně definovat jako: „Anorganické nekovové nebo uhlíkové těleso uměle vyrobené nebo vytvarované pomocí vysokopečního procesu. Což je keramika tzv. pokročilá (technická) připravovaná z čistých práškových chemikálií (konstrukční materiály, skla, materiály pro stavebnictví).

Ačkoliv je keramika používána jako technický materiál po celá staletí, teprve v současné době je uvažována jako konstrukční materiál. Konstrukčním materiálem se stala díky lepší znalosti o podstatě jejich pevnostních vlastností a také vniknutí do obtížnosti její výroby [6, 7].

2.2 Struktura keramiky, typy vazeb, vlastnosti keramiky a příčina křehkosti

Většina pokročilých keramických materiálů je krystalická, ale v jejich struktuře se mohou vyskytovat i podíly amorfní (skelné) fáze. Keramické materiály se vyskytují v širokém rozmezí chemického složení. Obvykle se keramické materiály užívané pro konstrukční aplikace rozdělují na tradiční keramické materiály, pokročilé keramické materiály a materiály se skelnou strukturou [11].

Pokročilá konstrukční keramika se vyrábí z čistých práškových uměle připravených sloučenin, jako jsou oxidy, karbidy nebo nitridy. Mezi nejznámější pokročilé konstrukční keramiky patří oxid křemičitý oxid hlinitý, nitrid křemíku, karbid křemíku, oxid ceřičitý a oxid zirkoničitý

modifikovaný dalšími žáruvzdornými oxidy. Keramické pokročilé materiály jsou pro své vlastnosti, jako je vysoký bod tání, chemická stabilita a vysoká tvrdost, důležité konstrukční materiály v oblasti špičkových technologií.

Skelné materiály mají specifické vlastnosti jako průhlednost a tvrdost a vynikající korozní odolnost ve většině normálních prostředí, a jsou proto vhodné pro konstrukční aplikace v laboratořích, chemickém průmyslu a elektrotechnickém průmyslu [11].

Atomy v keramických materiálech jsou spojeny kovalentními, iontovými nebo smíšenými vazbami. Iontové a kovalentní vazby v keramice jsou odpovědné za výrazné odlišnosti některých fyzikálních vlastností keramiky ve srovnání s kovy. Nejvýrazněji se to projevuje u vlastností primárně závislých na elektronové struktuře. Např. elektrická a tepelná vodivost je vzhledem k nepřítomnosti volných elektronů řádově nižší než u kovů. Naproti tomu elastické vlastnosti a maximální dosažitelná (ideální) pevnost jsou u keramiky a kovů řádově stejné a dokonce keramika v některých případech kovy předčí. Typ vazeb má však překvapivě výrazný vliv na pohyb dislokací v keramice. Zhoršuje se tak schopnost plastické deformace, která je v krystalických látkách způsobena pohybem dislokací. Tím dochází ke křehkému chování keramiky, což je největší překážka k širšímu konstrukčnímu využití keramiky. Příčiny obtížného pohybu dislokací v keramice lze rozdělit do několika skupin:

1) zhoršená pohyblivost dislokací - u látky se silnou kovalentní vazbou musí při pohybu dislokace docházet k porušování směrových vazeb s vysokou energií

2) zhoršená manévrovatelnost dislokací - u iontových krystalů s jednoduchou mřížkou, ve které je omezen počet rovin a směrů skluzu (monokrystaly jsou tedy materiály tvárné, polykrystaly však nikoliv).

V kovalentních vazbách jsou elektrony sdíleny pouze dvěma sousedními atomy. Charakteristickými vlastnostmi keramik s kovalentními vazbami jsou vysoká tvrdost, vynikající chemická odolnost, zanedbatelná tvárnost, nízká tepelná roztažnost a značná elektronová vodivost.

Iontová vazba vzniká přenosem jednoho nebo více elektronů mezi sousedními atomy za vzniku opačně nabitých iontů, které jsou přitahovány Coulombovými silami. Příkladem nekovových materiálů s vysoce iontovými vazbami jsou chlorid sodný, oxid vápenatý nebo oxid hořečnatý. Iontové keramiky mají tendenci tvořit těsně uspořádanou strukturu podobnou strukturám čistých kovů. Odlišují se však od kovů tím, že nemají volné elektrony a atomy mají různou velikost. Výsledkem je, že iontové keramiky mají nízkou tvárnost, vysokou tepelnou roztažnost a nízkou elektronovou vodivost. Některé iontové keramiky vykazují při vysokých teplotách iontovou vodivost.

U většiny keramických látek má vazba mezi atomy iontově-kovalentní charakter. Zastoupení iontového nebo kovalentního charakteru, které závisí na rozdílu elektronegativit atomů tvořících vazbu, určuje typ

krystalové struktury, ve které se bude keramická látka nacházet. Iontový a kovalentní charakter vazby v jednoduchých keramických látkách značně liší. Například MgO má výrazný iontový charakter, zatímco SiC je téměř kovalentní sloučenina [11].

Konkrétní typ mřížky a vazeb v keramice určuje specifické vlastnosti každého keramického materiálu. Lze však obecně shrnout vlastnosti keramiky v porovnání s ostatními materiály.

Přednosti: + vysoký bod tání
+ pevnost v tlaku
+ tvrdost
+ otěruvzdornost
+ chemická odolnost
+ střední a nižší hustota

Omezení: - křehké chování
- citlivost k tepelným šokům
- obtížná výroba
- nákladné opracování

2.3 Výroba keramiky

Tradiční výroba je založena na použití jemných plastických zemin, jako je kaolin a různé jíly. Sem patří především keramika silikátová, jejímiž hlavními představiteli jsou porcelán, kamenina, šamot a hořčinaté materiály.

Pro výrobu keramických výrobků je charakteristickou technologickou operací výpal, tj. zpracování při vysoké teplotě v různých typech pecí. Pecní zařízení musí být schopna snášet dlouhodobě vysokou teplotu, často za současného působení dalších vlivů, zejména mechanických a chemických. Zejména pro tyto účely byla vyvinuta řada materiálů, označovaných jako žárovzdorné. Jejich nabídka na trhu je velmi široká. Liší se kromě teploty použití také např. chemicko-mineralogickým složením, strukturou a hutností. Z těchto odlišností vyplývá i různý účel použití [1, 2].

Při výrobě keramiky je základem vytvarovat jemné keramické prášky a následně polotovar tepelně zpracovat, což ho zpevní a zhutní. Vnikne tak polykrystalický produkt, jehož fázové složení se může vlivem vysokoteplotních reakcí zcela lišit od výchozí směsi. Krystalickými fázemi u klasické keramiky jsou často minerály známé v přírodě, jež se vyznačují pevností, chemickou odolností a stálostí za zvýšených teplot. V případě novodobých typů technické konstrukční keramiky jde často o krystalické produkty umělé, se specifikovanými vlastnostmi.

Výrobní postup konstrukční keramiky obvykle sestává z následujících kroků:

- příprava keramických surovin (prášků) k tvarování
- zpracování keramických prášků pro tvarování

- vlastního tvarování
- sušení
- tepelné zpracování (vypalování, slinování)

Při přípravě keramických prášků je nutné, pro dosažení určitých požadovaných vlastností, věnovat především mimořádnou péči přípravě keramických surovin před tvarováním. Nejběžnějším způsobem je mísení za současného mletí v rotujících bubnech s mlecími tělesy z takového materiálu, který nepůsobí škodlivou kontaminaci připravované směsi. Mísení se provádí buď za sucha nebo ve vodní suspenzi. Při přípravě keramických směsí jsou velmi důležité zrnitostní poměry, neboť jimi je možno regulovat pórovitost výrobku. Minima pórovitosti se dosahuje při takovém poměru frakcí, kdy velké póry mezi hrubými částicemi jsou zcela zaplněny částicemi jemnějšími. Typickým příkladem takto připravené keramiky je tzv. zhouževnatělý Al_2O_3 , kdy póry Al_2O_3 jsou vyplněny částicemi ZrO_2 .

Zpracování keramických prášků pro tvarování směsí se provádí za sucha, v tekuté suspenzi, nebo se mísí s pojivy (plastifikátory).

Jako pojivo se používá např. parafinová emulze, roztok polyvinylalkoholu nebo metylcelulózy, dextrin, aj. Produktem je plastické těsto, které vykazuje určitou pružnost. Pro zabránění samovolné deformaci vlastní tíhou výrobku je nutná vysoká mez toku.

Způsoby tvarování lze rozdělit jednak podle povahy tvarované směsi (tekutá suspenze, plastické těsto, prášková směs), ale také podle povahy vnějších tvarovacích sil [1, 6, 7].

Většina tradičních keramik se vyrábí tvarováním a následným slinováním keramických práškových surovin. Tvarování se obvykle provádí za studena, ale výjimkou není ani tvarování za tepla. Nejčastěji využívanými tvarovacími metodami při výrobě keramických dílů je lití suspenzí, vytlačování, lisování a vstřikování [11].

2.3.1 Lití z tekutých suspenzí

Lití je tvarování z tekutých suspenzí naléváním do forem nebo na rovnou podložku. Tím, že pórovitá forma odsává ze suspenze vodu, se tvoří střep, který ovšem může také vznikat díky odpařování těkavého organického disperzního prostředí, či ochlazením, přičemž tuhnou organické látky za tepla tekuté.

Způsoby lití:

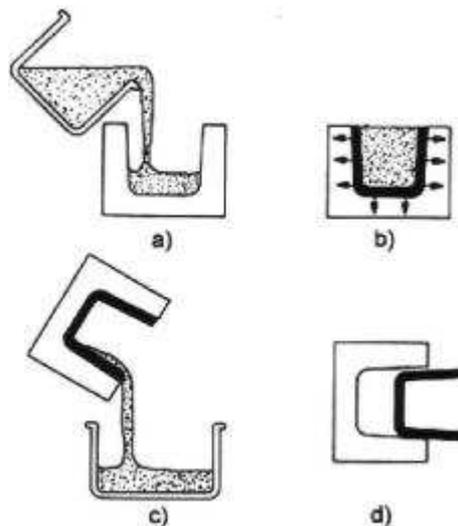
Podle tvaru výrobku, jeho velikosti a požadované tloušťky střepu se volí způsob lití:

Lití na jádro – licí suspenze, tzv. licí břecha, se nalévá do uzavřené formy nalévacím otvorem. Forma má v tom případě také odvzdušňovací otvor. Forma se skládá z pláště a jádra, mezera mezi nimi určuje tloušťku střepu. Střep se tvoří ze dvou stran, a proto lze snadno vytvořit střep

větší tloušťky. Břečka se stále dolévá přes půlicí nálevku. Takto se lijí nejčastěji výrobky silnostěnné a složitějšího tvaru.

Lití na stěp - licí suspenze, se nalévá do otevřené formy, nechá se stát po určitou dobu, než se vytvoří stěp požadované tloušťky. Protože hladina licí suspenze ve formě klesá vlivem odsávání vody formou, musí se dolévat. Zbylá licí suspenze se z formy vylije. Odlitý výrobek se nechá ve formě zatuhnout. Zároveň se díky smrštění oddělí od stěn formy. Forma se rozebere a výrobek vyjme. Tento způsob lití je vhodný pro výrobky, které mají relativně tenký stěp.

Příklad lití suspenze znázorňuje obr. 1. Nejprve se připraví stabilní suspenze práškového materiálu v kapalině. Následuje lití suspenze do porézní formy, viz *obr. 1a*, a část kapaliny ze suspenze se nechá absorbovat formou, viz *obr. 1b*. Jak kapalina odchází ze suspenze, vytvoří se na povrchu formy polotvrdá vrstva keramického materiálu. Poté se licí proces zastaví a zbytek suspenze se vylije z formy, viz *obr. 1c*. Chceme-li zaplnit celou dutinu, postup opakujeme. Keramický díl se nechá ve formě částečně vyschnout a po získání manipulační pevnosti se dá lehce vyjmout z formy, viz *obr. 1d* [11]. Kromě výše uvedených způsobů se také používá lití za zvýšeného tlaku - tlakové lití



Obr. 1. znázornění jednotlivých kroků odlévání technikou suspenzního lití [11]

2.3.2 Tvarování plastického těsta

Tato metoda se obvykle používá za pomoci 15 až 17% organického pojiva (plastifikátoru).

- vytlačování - keramické díly jednoduchého průřezu se vyrábí vytlačováním plastického těsta z keramického prášku a pojiva přes tvarovací nástroj. Tato metoda se používá při výrobě dutých dílů, jako

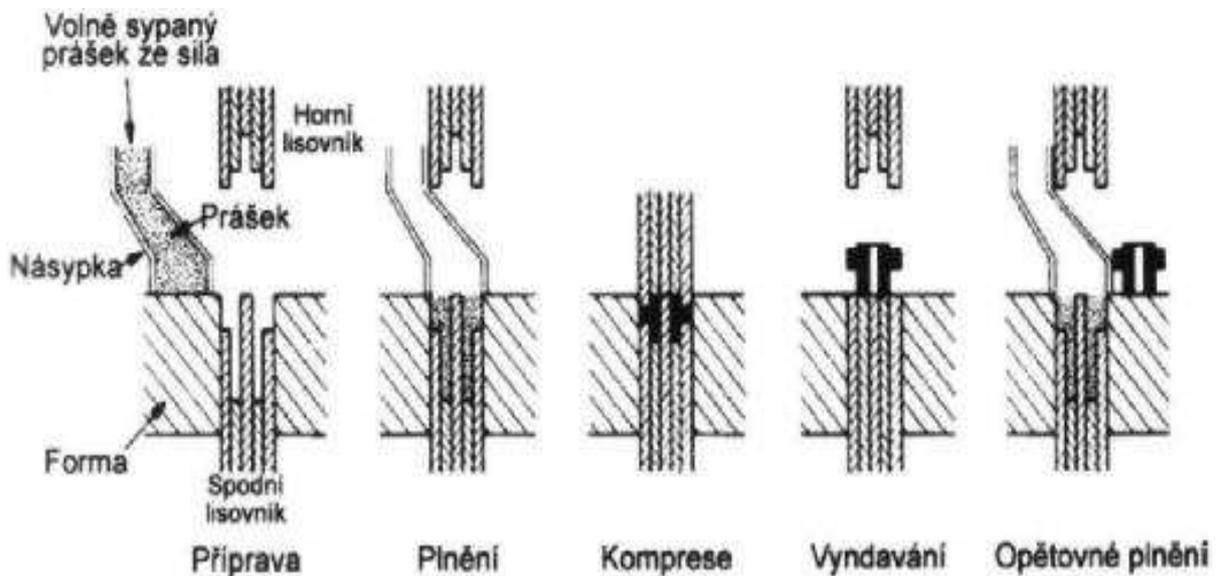
jsou keramické trubky a profily, a to pro účely technické keramiky a elektrotechnických izolátorů [11].

- tažení (protlačování) - se provádí na pásmových lisech s maximálním tlakem 1,5 až 3 MPa

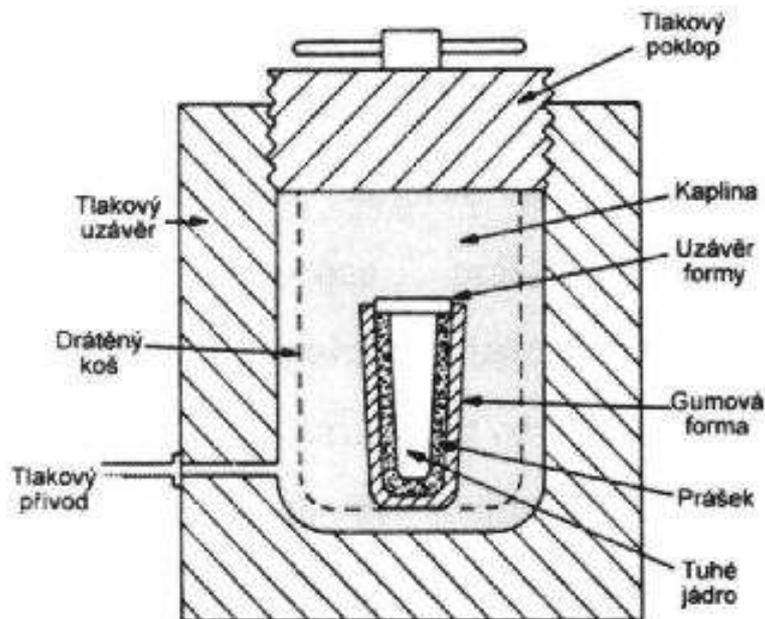
2.3.3 Lisování práškových směsí tlakem

Částice keramického prášku se mohou lisovat za sucha, v plastickém stavu nebo za mokra v závislosti na typu zpracovávaného materiálu. Nejužívanější a nejjednodušší metodou je lisování za sucha. Lisovací tlak je vyvinut buď mechanicky (pístem s tlakem 20 -200 MPa), pak jde o tzv. jednoosé lisování, viz *obr. 2.*, nebo je vyvinut v kapalině (s tlakem až 500 MPa), a pak jde o tzv. izostatické lisování za studena (CIP – Cold Isostatic Pressing), viz *obr. 3.*

V keramickém průmyslu se tato technologie používá zejména pro výrobu elektrotechnických součástek, jako jsou izolátory, při výrobě brusných karbidových nástrojů, kelímků, ložisek, biokeramických součástí apod. Můžeme však také využít tzv. lisování za tepla, které umožňuje výrobu keramických dílů o vysoké hustotě a s výbornými mechanickými vlastnostmi. Znamé ovšem je i lisování v žáru (HIP – Hot Isostatic Pressing), dusání a vibrační lisování a tvarování tlakovou vlnou.[11]



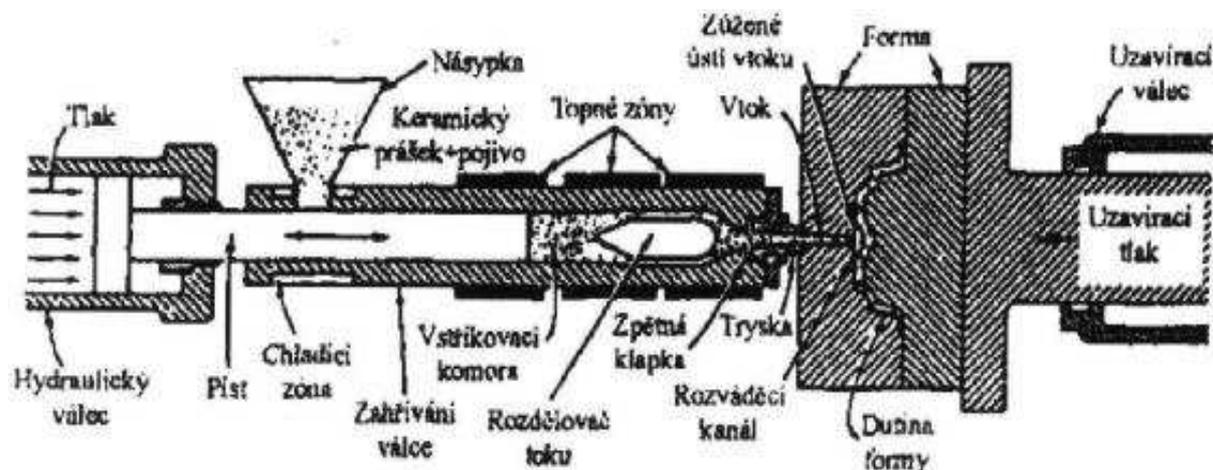
Obr. 2. schéma lisování keramických výrobků [4]



Obr. 3. schéma izostatického lisu [12]

2.3.4 Injekční vstřikování

Injekční vstřikování (IM – Injection Moulding) se v keramickém průmyslu uplatňuje především při výrobě pokročilých keramik. Tato technologie byla totiž vyvinuta zejména pro vstřikování plastů. Keramická termoplastická suspenze je vstřikována pod tlakem do kovové formy a po ztuhnutí je z rozebíratelné formy vyjmuta. Pojivo se tepelně extrahuje a poté se součást musí slinovat. Metoda je vhodná pro velkosériovou výrobu tvarově složitějších součástí, jako jsou lopatky plynových turbín, součásti palivových článků, ventily pro chemický průmysl, části biokeramických protéz apod. [11], kvůli problémům s odstraňováním pojiva však neumožňuje výrobu dílů s velkými průřezy.



Obr. 4. schéma vstřikolisu na výrobu keramických dílů metodou injekčního vstřikování [11]

2.3.5 Sušení

Sušení, jako následný proces po vytvarování keramického prášku, snižuje obsah kapalného pojiva. Pevné částice prášku se k sobě přibližují, čímž dochází ke styku v bodech, nebo polohách a hmota jako celek se smršťuje. Provádí se proto, aby došlo k odstranění vlhkosti a smršťování rovnoměrně v celé hmotě. Nesmí vzniknout napětí, jež by po překročení meze pevnosti způsobilo vznik trhlin.

2.3.6 Tepelné zpracování

Aby bylo docíleno konečné fixace tvaru a zpevnění hmoty, je třeba keramický prášek vyhřát na vysoké teploty, a to procesem tzv. slinování. Obvykle probíhá současně i zhutňování, tj. zmenšování nebo až úplná eliminace pórů. V praxi se vypalovací teploty pohybují nejčastěji mezi 1000 až 1400 °C. Žárová a speciální keramika však vyžaduje teploty 1700 a více °C. Vypalovací doba činí hodiny až dny.

2.4 Vlastnosti žárovzdorné keramiky a jejich měření

Vlastnosti keramických látek jsou do značné míry ovlivněny užitými přírodními surovinami z konkrétního naleziště. U technické keramiky pro dosažení určité vlastnosti potřebujeme přesné a neměnné složení. Proto se v četných případech přešlo k vytváření keramických materiálů jednoduššího fázového i chemického složení ze surovin připravených synteticky.

2.4.1 Žárovzdornost

Jedna ze základních vlastností, charakterizujících žárovzdorný materiál, je žárovzdornost, neboli žároměrná shoda. Za žárovzdorné považujeme keramické materiály se žárovzdorností minimálně 1500°C. Jsou určeny pro žárovzdorné vyzdívky tepelných agregátů (pecí, tepelných výměníků apod.), pro výrobu pálících pomůcek, a také tavení a odlévání kovů atd. Využívají se v keramickém, sklářském, metalurgickém průmyslu i jinde.

Žárovzdornost se stanovuje tak, že se ze zkoušeného materiálu vytvaruje tělísko ve tvaru žároměrky, zahřívá se v peci s definovaným lineárním nárůstem teploty, společně se standardními Segerovými žároměrkami stejné velikosti, a sleduje se, kdy se dotkne špičkou podložky. Žárovzdornost je dána teplotou, na kterou je určena standardní žároměrka, která se deformovala stejně se žároměrkou z měřeného materiálu. Teplota použití materiálu je ale podstatně nižší, protože při použití je materiál vystaven vysoké teplotě dlouhodobě. Jeho deformace je nejen funkcí teploty, ale i času. Dále ji ovlivňují parametry související s tvarem a mikrostrukturou materiálu. Žárovzdorné materiály pro tepelné agregáty ovšem musí splňovat řadu dalších kritérií. Například musí být

schopné dlouhodobě odolávat současnému působení vysokých teplot, mechanickému zatížení a prostředí tepelných agregátů bez chemického a fyzikálního rozrušení. Přesto, že žárovzdornost je hlavním kritériem pro zařazení materiálu do skupiny žárovzdorných materiálů, mají pro projektanty vysokoteplotních agregátů i jejich uživatele význam některé další vlastnosti, např. únosnost v žáru, tepelná vodivost, teplotní roztažnost, odolnost proti změnám teplot aj. [1].

2.4.2 Únosnost v žáru

Odolnost proti deformaci v žáru při zatížení neboli únosnost v žáru je schopnost žárovzdorného materiálu snést zatížení při vysokých teplotách. Zkouší se na válečku výšky i průměru 50 mm, který se připraví vybroušením ze zkoušeného materiálu. Váleček musí mít podstavy vzájemně rovnoběžné, hladké a kolmé k ose. Je umístěn v trubkové odporové kryptolové peci s definovaným lineárním nárůstem teploty. Je zatížen předepsaným tlakem. Snímá se změna výšky válečku při rostoucí teplotě. Teplota se měří uvnitř válečku termočlánkem. Změny výšky i teplota se zaznamenávají v určitých časových intervalech. Výsledkem je grafická závislost relativní změny výšky zkušební tělesa na teplotě [1].

2.4.3 Odolnost proti změnám teploty

Odolnost proti změnám teploty (OPZT) je schopnost materiálu snést bez porušení náhlé zahřátí nebo ochlazení. Nejvíce ji oceníme hlavně u materiálů pro periodická zařízení nebo pálící pomůcky. Je závislá mimo jiné na tepelné vodivosti a délkové teplotní roztažnosti. Odolnost proti změnám je tím vyšší, čím vyšší je tepelná vodivost materiálu (snáze vyrovnává teplotní rozdíly) a čím je nižší délková teplotní roztažnost (menší pnutí v důsledku nerovnoměrných délkových změn v různých místech materiálu). Zejména při prudkém ochlazení obvykle dochází ke vzniku trhlin, protože vzniká tahové napětí. Pevnost v tahu žárovzdorných materiálů je mnohonásobně nižší než pevnost v tlaku. Zkušební metody pro stanovení OPZT jsou dány normami a závisí na charakteru zkoušeného materiálu. Odolnost proti změnám teploty se posuzuje buď

vizuálně - stanoví teplotní rozdíl, který materiál snese bez viditelného poškození. Posuzuje se neporušenost povrchu zkušební tělesa. Kritický teplotní rozdíl je takový, při němž se u dvou z pěti testovaných vzorků objeví viditelné trhliny, nebo

na základě poklesu pevnosti - kde se stanoví pevnost v ohybu u vzorků, které byly vystaveny různě velkým teplotním změnám. Kritický teplotní rozdíl je takový, po němž průměrná pevnost v ohybu pěti testovaných vzorků klesne pod jednu třetinu průměrné pevnosti v ohybu u původních vzorků [1].

2.4.4 Tepelná vodivost

Tepelná vodivost se vyjadřuje koeficientem tepelné vodivosti λ . Jeho hodnota odpovídá množství tepla, které projde za 1 s vrstvou materiálu o tloušťce 1 m a ploše 1 m² při rozdílu teplot 1 K. U tepelně izolačních materiálů má být co nejnižší (menší než 1 W.m⁻¹.K⁻¹). Koeficient tepelné vodivosti závisí na objemové hmotnosti. Čím nižší je objemová hmotnost (čím vyšší pórovitost), tím nižší je koeficient tepelné vodivosti. Záleží ovšem také na velikosti pórů a druhu materiálu.

Tepelná vodivost keramických materiálů nabývá hodnot v poměrně širokém intervalu a je závislá na atomové hmotnosti jednotlivých prvků. Nejvyšších vodivostí je dosahováno u čistých jednoprvkových struktur, popřípadě u struktur, kde mají prvky podobnou atomovou hmotnost [1].

2.4.5 Teplotní roztažnost

Délkové a objemové změny materiálu s měnící se teplotou mají v případě žárovzdorných materiálů vliv např. na trvanlivost vyzdívek tepelných agregátů. Je nutno s nimi při kontrakci agregátů počítat. Ve vyzdívice je nutno ponechat dilatační spáry, jejichž počet a velikost musí být správně stanoveny. Sousední vrstvy vyzdívky, pokud jsou mechanicky vzájemně provázány, musí mít stejnou teplotní roztažnost [1].

Délková teplotní roztažnost

Délková teplotní roztažnost se vyjadřuje koeficientem délkové teplotní roztažnosti α který udává relativní prodloužení při zahřátí o 1 K a je závislý na teplotě. Jednotkou délkové teplotní roztažnosti je [K⁻¹].

$$\alpha = (l-l_0)/(l_0 \cdot \Delta t) \quad (1)$$

kde l_0 je původní délka, l je délka po zahřátí o Δt - rozdíl teplot

Objemová teplotní roztažnost

Objemová teplotní roztažnost se vyjadřuje pomocí koeficientu objemové teplotní roztažnosti β , který je pro izotropní materiály roven přibližně trojnásobku α .

2.4.6 Dodatečné objemové změny

Dodatečné objemové změny se při použití žárovzdorných materiálů projevují negativně, a měly by proto být co nejmenší. Většina materiálů zpravidla dosmršťuje.

Dodatečné objemové změny mohou být v některých případech známkou nedostatečného výpalu [1].

2.4.7 Odolnost proti korozi

Žárovzdorné materiály používané pro konstrukce vyzdívek a jiných zařízení přicházejí jednak do vzájemného kontaktu, jednak do kontaktu s pecní atmosférou, taveninami apod. Jejich vzájemné reakce mohou vést ke znehodnocení zpracovávaných materiálů (např. uvolňování částic vyzdívky do skloviny), případně ke zhoršování kvality, až k destrukci daného vyzdívkového materiálu. Tato nežádoucí chemická reakce se nazývá koroze. Je nutno počítat také se vzájemným chemickým působením různých žárovzdorných materiálů, pokud jsou ve vyzdívice v přímém kontaktu. Při kombinaci materiálů, které při provozní teplotě zařízení vzájemně reagují za vzniku taveniny, by mohlo dojít ke znehodnocení celého zařízení. Některé materiály nelze kombinovat bez použití mezivrstvy, která by zabránila jejich vzájemnému chemickému působení.

Pro ověření odolnosti proti korozi se využívá například tzv. kelímkové zkoušky, kdy se v kelímku z daného žárovzdorného materiálu zahřívá látka, jejíž korozivní účinky se zjišťují. Posuzuje se vzájemné působení [1].

2.4.8 Hustota

Hustota je hmotnost jednotkového objemu materiálu bez pórů. U žárovzdorných materiálů je hustota dána chemickým a mineralogickým složením. Stanovuje se pyknometricky [1].

Hustota ρ vyjadřuje poměr hmotnosti m na jednotku objemu materiálu V a vyjadřujeme ji v jednotkách $[\text{kg}/\text{m}^3]$.

Faktory ovlivňující hustotu jsou: velikost a atomová hmotnost prvků, těsnost uspořádání atomů ve struktuře a míra pórovitosti mikrostruktury. Rozlišujeme hustotu: krystalografickou, teoretickou, objemovou, specifickou.

Krystalografická hustota: ideální hustota určité krystalové struktury počítaná dle chemického složení a z meziatomových vzdáleností získaných RTG difrakcí. Platí pro ni vztah [12]:

$$\rho_c = m / V \quad (2)$$

$$\text{kde } m = n \cdot M / A \quad (3)$$

V = objem základní buňky

n = počet atomů v buňce

M = atomová hmotnost

A = Avogadrovo číslo ($6,022 \cdot 10^{23}$ atomů/mol)

Prvky s nízkou atomovou hmotností, jako např. H, Be, C, N, O, Si a B, vedou k nízké krystalografické hustotě. Prvky s velkou atomovou hmotností, jako např. W a Hf, tvoří materiály s vysokou krystalografickou hustotou a prvky se střední atomovou hmotností tvoří sloučeniny se střední krystalografickou hustotou. Taktéž uspořádání iontů nebo atomů ve struktuře ovlivňuje krystalografickou hustotu. Těsné uspořádání u kovů a iontových keramik způsobuje vyšší krystalografickou hustotu než u netěsně uspořádaných kovalentních struktur.

Například ZrO_2 má těsné uspořádání struktury oproti zirkonu $ZrSiO_4$, který má strukturu více otevřenou, vycházející ze spojení SiO_4 čtyřstěňů. Krystalografická hustota zirkonu ($4,67 \text{ g/cm}^3$) je nižší než hustota ZrO_2 s monoklinickou strukturou ($5,83 \text{ g/cm}^3$) [12].

Objemová hustota: vyjadřuje hustotu keramického tělesa zahrnující póry, mřížkové poruchy a různé fáze. Každá z těchto fází má rozdílnou hustotu závislou na vyskytujících se atomech a jejich uspořádání. Vyjadřujeme ji v jednotkách [g/cm^3]. Současně je struktura porézní, a tak krystalografická hustota není adekvátní pro některé vícefázové porézní materiály. V těchto případech mluvíme o hustotě objemové, kterou definujeme takto [12]:

$$\rho_{\text{obj}} = m / V \quad (4)$$

kde: m = hmotnost

V = objem pevné fáze + objem pórů

Objemová hustota může být stanovena několika technikami. Nejjednodušší je výpočet z naměřených rozměrů a hmotnosti, dle výše uvedeného vztahu. Pro měření objemové hustoty u tvarově složitých těles lze s výhodou využít Archimedova zákona, kde hmotnost na vzduchu je porovnávána s hmotností ve vodě zavěšeného a váženého vzorku, kde rozdíl hmotností odpovídá určitému objemu tělesa. Vzorky, u nichž se na povrchu nenacházejí otevřené póry, lze touto metodou měřit přímo. Známe-li teoretickou hustotu materiálu, lze metodou trojího vážení (za sucha, vodou nasáklý vzorek a volně) stanovit jak objemovou hmotnost, tak i podíl uzavřených a otevřených pórů (EN 623-3).

Další metoda zjišťování objemové hustoty spočívá v užití několika kapalin s kalibrovanou hustotou. Těleso vkládáme do jednotlivých kapalin, a pokud budou hustoty identické, těleso nebude ani plavat ani se potápět. Tato technika je obvykle používána pro zjišťování objemové hustoty u velmi malých keramických vzorků s uzavřenými póry [12].

Teoretická hustota: hustota předpokládá nulovou pórovitost materiálu (uvažujeme více fází, strukturní defekty a tuhé roztoky). Pro mnoho aplikací je zapotřebí takových keramických produktů, které mají minimum otevřených i uzavřených pórů. Bezporézní stav by představoval maximální objemovou hustotu dosažitelnou pro specifickou skladbu, která

je považována za teoretickou hustotu. Teoretická hustota je často používána jako standard, se kterým se srovnává objemová hustota dosažená pro daný materiál. Například pokud materiál obsahuje 10% pórů, může být hustota definována jako 90%-ní relativní hustota $\rho_{rel} = 90\%$. Teoretickou hustotu lze spočítat, pokud známe krystalografickou hustotu a objemové podíly jednotlivých tuhých fází v mikrostruktuře. Teoretickou hustotu lze měřit i přímo pomocí pyknometru. Testovaný vzorek je rozdrcen na takové částice, které už neobsahují uzavřené póry. Prášek je umístěn a vážen v nádobě pyknometru známého objemu. Do nádoby je přidána tekutina, která je zahřívána k odstranění vzduchových bublinek zachycených mezi částicemi nebo adsorbovanými na povrch částic. To zaručí, že v celém známém objemu je zastoupena pouze kapalina a pevná fáze. Nádoba je opět zvážena, a pak rozdíl hmotností udává objem tekutiny. Tento objem je odečten od celkového známého objemu nádoby pyknometru, což je vlastně objem pevné fáze. Teoretická hustota je nyní počítána jako podíl hmotnosti a objemu solidu [12].

2.4.9 Objemová hmotnost

Vzhledem k relativně vysoké pórovitosti keramiky se vedle hustoty ρ zavádí tzv. objemová hmotnost ρ_v jako hmotnost jednotkového objemu materiálu obsahujícího póry související s tepelně izolačními vlastnostmi materiálu. Závislost koeficientu tepelné vodivosti na objemové hmotnosti vykazuje minimum při určité hodnotě objemové hmotnosti. U izolačních žárovzdorných materiálů je optimální taková objemová hmotnost, při níž je koeficient tepelné vodivosti nejnižší. Optimální objemová hmotnost je u různých materiálů různá a závisí také na teplotě [1]. Pórovitost keramiky je pak dána vztahem

$$P = \frac{(\rho - \rho_v)}{\rho} \times 100 \quad [\%] \quad (5)$$

Klesne-li pórovitost pod 5%, je již keramika vakuově těsná. Objemová hmotnost tradiční keramiky bývá v rozmezí 2500-3000 kg/m³.

Specifická hmotnost: relativní hustota materiálu k hustotě stejného objemu vody o teplotě 4°C. Je to bezrozměrné číslo. Například materiál se specifickou hmotností 4,5 má 4,5krát větší hustotu než je hustota vody o teplotě 4°C, tj. 1000 kg/m³ = 1 g/cm³.

2.4.10 Pevnost

U většiny materiálů se stanovuje pevnost v tlaku, tahu a ohybu. Limitující bývá pevnost v tahu, ale pro jednoduchost se stanovuje pevnost v ohybu, která je 10-krát až 15-krát nižší než pevnost v tlaku. Udává se

v MPa. Velmi důležité jsou hodnoty pevností u konstrukčních žárovzdorných materiálů. Pevnosti se stanovují na základě zjištění síly potřebné k destrukci (rozdrcení, přetržení, přelomení) zkušebního tělíska určitého tvaru a rozměru [1].

2.5 Klasifikace žárovzdorných materiálů

2.5.1 Podle chemicko-mineralogického složení

jsou rozlišovány tři základní skupiny žárovzdorných materiálů:

Oxidová keramika

Oxidová keramika je tvořena úplně nebo převážně jedním chemicky čistým žárovzdorným oxidem bez výskytu amorfní složky ve struktuře. V poslední době se označení oxidová keramika vztahuje také na materiály tvořené složitějšími sloučeninami (např. spinel $MgO \cdot Al_2O_3$) Nejznámější je slinutý korund Al_2O_3 , velký technický význam má také ZrO_2 , MgO , BeO , šamot, dinas, mullit.

Neoxidická keramika

Neoxidická keramika zahrnuje karbidy, nitridy, boridy aj. Pro konstrukční aplikace za vysokých teplot je významný především karbid křemíku SiC a nitrid křemíku Si_3N_4 . V novější době se přechází i vytváření materiálů složitějších.

Ostatní keramika

Grafitové, uhlíkaté, atd.

2.5.2 Dále keramiky můžeme dělit podle způsobu dodávání:

Tvarové

Tj. v definovaných tvarech a rozměrech. Jsou buď dány normami, nebo respektují přání zákazníka.

Netvarové

Tj. zrnité, a to s pojivem nebo bez pojiva. Jsou to keramické směsi, složené z kameniva a pojiva nebo několika pojiv. Mohou obsahovat kovové, organické nebo keramické vláknité materiály.

2.5.3 Podle zpracování:

Pálené

Nepálené

Tavené

Tavené keramiky byly vyvinuty především pro sklářský průmysl. Jsou to bloky (kameny) odlévané z roztavené směsi surovin. Vyznačují se

minimálním množstvím pórů a z toho plynoucí vysokou odolností proti korozi taveninami. Mají vysokou mechanickou pevnost. Vyrábí se tavením v elektrické obloukové peci s grafitovými elektrodami nebo v elektrické odporové peci s molybdenovými elektrodami. Teplota tavení je vždy vyšší než 1850°C. Tavenina se odlévá do kovových, pískových nebo grafitových forem. Protože tavenina chladne rychleji u stěn formy než ve svém středu, velikost krystalů směrem od povrchu výrobku do jeho středu roste. Uvnitř výrobku vzniká dutina – lunkr – jako důsledek smrštění při chladnutí. Lunkr je ve výrobku nežádoucí, protože významně zhoršuje jeho mechanické vlastnosti. Z uvedeného důvodu je vhodné provádět řízené chlazení.

2.6 Mechanické vlastnosti

2.6.1 Pevnost

Pevnost je u keramiky závislá na přítomnosti defektů ve struktuře a zkouší se převážně na tahovou pevnost v ohybu. Pevnost v tlaku je velmi ovlivněna křehkým chováním. Nejdůležitější veličinou u keramiky je lomová houževnatost, která představuje odpor proti šíření trhliny, a často ji můžeme považovat za materiálovou konstantu. Spolu s velikostí defektů v keramice přímo určuje lomové napětí, tj. napětí potřebné k porušení vzorku.

2.6.2 Pórovitost

Důležitou vlastností u keramiky je její hutnost, kde póry představují defekty, které ovlivňují její pevnost.

Otevřená pórovitost je důležitým parametrem hustoty a je často rozhodující pro měření. Má velký vliv na vlastnosti keramických materiálů. Otevřené póry mohou ovlivnit pevnost, dovolují propustnost plynům nebo kapalinám, mění elektrické charakteristiky nebo zhoršují optické vlastnosti. Z těchto důvodů je často důležité zjištění přirozené pórovitosti ve spojení s objemovou hustotou. Metoda pro zjišťování rozložení, velikosti a množství otevřených pórů je „rtuťová porozimetrie“. Vzorek je vložen do nádoby, která je poté evakuována a naplněna známým objemem rtuti. Poté je postupně zvyšován tlak, pro jednotlivé tlaky je měřen objem rtuti penetrované do vzorku. Při nízkých tlacích se rtuť dostává tunely ve vzorku pouze do velkých pórů, rostoucím tlakem se zpřístupňují i menší póry, což vede k další redukci objemu. Stupeň nasycení vzorku rtutí závisí na aplikovaném tlaku, průměru pórů, povrchovém napětí a kontaktním úhlu.

Pro tyto veličiny platí relace:

$$p = \frac{4\gamma \cos \Theta}{d} \quad (6)$$

Kde: p = tlak [Pa],
 d = průměr póru [m],
 Θ = kontaktní úhel [141° pro většinu keramik],
 γ = povrchové napětí rtuti při testované teplotě [$0,48 \text{ J/m}^2$ pro většinu keramik] [12].

Na obsahu pórů také závisí typická optická vlastnost keramiky, a to dobrá propustnost v oblasti viditelného záření, tj. průhlednost. Ta však závisí také na obsahu fází s různými indexy lomu, které způsobují rozptyl světla a neprůhlednost. Čistá oxidová keramika s průhledností $<0,5\%$ a s většími zrny je však již průsvitná až průhledná a za vysokých teplot nahrazuje sklo.

2.7 Speciální žárovzdorná keramika $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$

Keramika pod obchodním názvem „EUCOR“ je materiál vyráběný tavením vhodných surovin a následnou krystalizací vzniklé taveniny. Konečným produktem je třífázový systém sestávající z korundu, baddeleyitu a skelné fáze. Konečný výsledek má vynikající vlastnosti, především tvrdost, odolnost proti vysokým teplotám a chemické korozi. Protože je chemické složení eucoru tvořeno zejména z fází Al_2O_3 , ZrO_2 a SiO_2 , lze na základě jejich jednotlivých vlastností usuzovat i vlastnosti výsledné.

Hlinito-uhlíkaté fáze ve výrobcích zaručují díky grafitu vysokou žárovzdornost, a to pro jeho vysokou teplotu tání - 3800°C . Také mají výbornou objemovou stálost, tepelnou a elektrickou vodivost a odolnost proti korozi kyselými i zásaditými látkami. Ve styku s kyslíkem však již od teploty 450°C hoří. Dále jsou odolné proti změnám teploty a působení tavenin kovů. Jejich odolnost je závislá na poměru obsahu Al_2O_3 a uhlíku (roste s rostoucím obsahem C).

Samotná vlákna na bázi Al_2O_3 a SiO_2 lze použít při teplotách $1000-1600^\circ\text{C}$, teplota použití roste s rostoucím obsahem Al_2O_3 . V případě vláken z čistých oxidů ZrO_2 je klasifikační teplota až 1900°C , což je teplota související s dodatečnými lineárními změnami a je definována jako hodnota o 50°C vyšší než teplota, při níž dodatečné lineární smrštění zkušebního tělíska při zahřívání po dobu 24 hodin nepřesáhne stanovenou hodnotu 3%.

Zirkonočité a zirkoničito-křemičité výrobky obsahují jako základní složku ZrO_2 . Tento oxid má teplotu tání 2600°C . Při jeho zahřívání dochází k modifikačním přeměnám spojeným s objemovými změnami, proto se obvykle před použitím stabilizuje kubická modifikace výpalem na 1700°C s přísadkou stabilizátoru (5-7% CaO , MgO , Y_2O_3). Zirkoničité výrobky mají vysokou žárovzdornost i elektrickou vodivost, odolávají kyselým i zásaditým struskám, mají ale špatnou odolnost k náhlým změnám teplot.

Eucor může být řazen mezi zvláštní skupinu výrobků hlinito-zirkoničito-křemičitých (AZS) [1, 2].

2.7.1 Použití výrobků z eucoru

Pro svou vysokou tvrdost se uplatňují v podmínkách extrémně silného abrazivního namáhání, jako pneu-doprava křemičitého písku, sintru, a to především v ohybech potrubí. Dalšími příklady jsou vyložení odlučovačů, spirálových skluzů, redlerů, míchaček betonů, mísičů apod. Odolnost proti vysokým teplotám umožňuje použití na vyzdívky sklářských pecí nad úrovní taveniny, speciální tvarovky hořákových stěn a vlastních hořáků, tvarovky regeneračních komor, koksárenské rampy aj. Zajímavou možností je použití v odlučovačích popílků s vysokou vstupní teplotou, kde lze využít uvedené vlastnosti včetně chemické odolnosti. Díky své vysoké pevnosti a odolnosti vůči otěru lze eucor uplatnit úspěšně i v některých metalurgických provozech pro dopravu okují a strusky. Také se používá na výrobu tzv „eucorových vložek“ (trouby, oblouky a další), které jsou velmi vhodné pro plavenou a foukanou zakládku v dolech, dopravu různých abrazivních materiálů apod. Speciální odlitky oblouky, odbočky, T-kusy, Y-kusy, roštové válce, trysky, cyklony a podobně, nahrazují díly z vysoce legovaných ocelí a zvyšují životnost zařízení na pěti až dvacetinásobek. Eucorová vyložení jsou vhodná pro extrémně mechanicky, chemicky, otěrem, případně tepelně namáhaná potrubí, skluzu, stěny, podlahy atd.

Konkrétní použití je pro pneumatickou, hydraulickou a jinou dopravu v různých profilech potrubí, kde je vyšší namáhání. Všeobecně lze říci, že pouzdřená potrubí a výstelky s otěruvzdornými materiály mají vyšší odolnost proti otěru než samostatně užívaná potrubí z legovaných ocelí a litiny. Často se používají potrubní díly vyložené eucorem, tzv. „fabrikované systémy“.

2.7.2 Hlavní fyzikální vlastnosti:

- vysoká pevnost v tlaku
- otěruvzdornost
- žáruvzdornost
- vysoká tvrdost
- chemická odolnost
- vysoká životnost v nejnáročnějších podmínkách

Bližší specifikace základních fyzikálních vlastností eucoru je uvedena v následující tabulce.

Tab. 1. základní vlastnosti eucoru

Tvrdost podle Mohse (ČSN EN 101)	min.9.stupeň +
Tvrdost podle Vickerse (EN ISO 6507-1)	min. 950 HV
Hustota (ČSN EN993-2)	3850-3900 kg.m ⁻³
Objemová hmotnost (ČSN EN 993-1)	min.3500 kg.m ⁻³
Pevnost v tlaku (ČSN EN 993-5)	min. 300 MPa

Pevnost v ohybu (ČSN EN 993-6)	min. 50 MPa
Modul pružnosti v tahu (dle čl. 13 ON 701807/67)	min.12*10 ⁴ MPa
Pórovitost skutečná (ČSN EN 993-1)	max 10% obj.
Pórovitost zdánlivá (ČSN EN 993-1)	max.5 % obj.
Rozpustnost v kyselině sírové(ČSN EN 993-16)	max.0,75%hm.
Nerozpustnost v hydroxidu sodném(ČSN 72 5122)	min.98,5%hm.
Odolnost proti opotřebení (ČSN EN ISO 10545-6)	max. úbytek 30 mm ³
Odolnost proti teplotním šokům (DIN 51068-1)	min. 20 cyklů 950/20°C
Tepelná vodivost ČSN EN 993-14 při teplotě	20°C
	200°C
	400°C
	600°C
	800°C
	1000°C
	1200°C
	5,9 Wm ⁻¹ K ⁻¹
	5,2
	4,3
	3,3
	2,6
	2,6
	3,5

Teplotní odolnost

Eucor má odolnost vůči deformaci v žáru při zatížení 0,2 MPa 1700 °C. Má poměrně dobrou odolnost vůči teplotním šokům a jako otěruvzdorného materiálu ho lze bez nebezpečí použít do 1000°C, krátkodobě až do 1100°C.

Teplotní roztažnost (ČSN EN 103)

Při 700°C dosahuje asi 0,5 %, při 1400°C se blíží 1%. Typický pro tento druh materiálu je skok při zahřívání v oblasti teplot kolem 1100°C, při chlazení mezi teplotami 1000°C až 800°C s reversibilní délkovou změnou 0,2%.

Informativní vlastnosti

Pórovitost zdánlivá (ČSN EN 993-1) je max.5 % obj.

Modul pružnosti v tahu min.12*10⁴ MPa (postup dle čl. 13 ON 701807/67)

Tvrdość podle Vickerse (EN ISO 6507-1) min. 950 HV (MPa)

Tab. 2. porovnání základních vlastností eucoru s některými dalšími materiály

Vlastnost	Jednotka	Keramické obkl. prvky	Tavený čedič	EUCOR
Objemová hmotnost	Kg.m ⁻³	1900≈2500	2900≈3000	3500
Pevnost v tlaku	MPa	100≈190	300≈450	300
Pevnost v ohybu	MPa	30≈60	45	50
Odolnost proti opotřebení	mm ³	140≈200	110	30
Odolnost proti tepl. šokům		Nestanovuje se	Průměrná	Dobrá
Teplota použití	°C	200	400	1000

2.7.2.1 Mineralogické a chemické složení:Obvyklé hodnoty – Mineralogické složení (% hm.)

Korund	48 až 50
Baddeleyit	30 až 32
Skelná fáze	18 až 20

Obvyklé hodnoty – Chemické složení (% hm.)

SiO ₂	13 až 17
Al ₂ O ₃	49 až 52
ZrO ₂	30 až 33
Fe ₂ O ₃	≈ 0,2
TiO ₂	≈ 0,1
CaO	≈ 0,2
Na ₂ O + K ₂ O	≈ 1 až 2

Chemická odolnost

Eucor zcela odolává všem organickým rozpouštědlům, ropným produktům i kyselinám. Je rovněž dobře odolný alkalickým roztokům včetně anorganických a velmi dobře odolává všem anorganickým kyselinám kromě kyseliny fluorovodíkové, která reaguje, zejména za vysokých teplot, s přítomným oxidem křemičitým. Vždy záleží značně na koncentraci působícího média a hlavně na teplotě, s jejímž zvyšováním chemická odolnost eucoru klesá. Vliv mají i různé směsi jednotlivých činidel.

2.7.3 Výroba eucoru

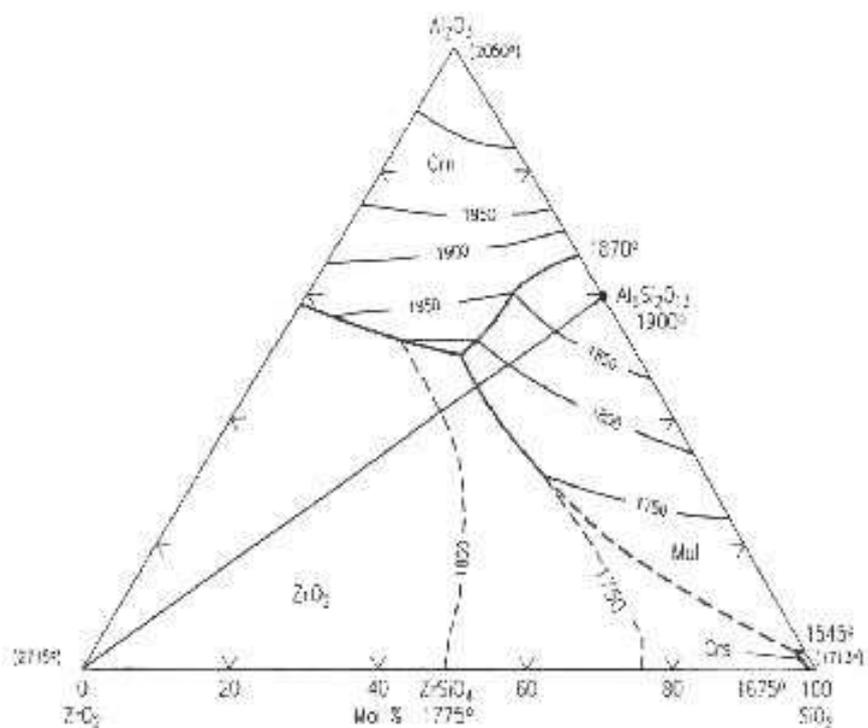
EUCOR je materiál vyráběný tavením vhodných surovin v elektrické obloukové peci při teplotě přesahující 2000°C a následnou krystalizací vzniklé taveniny. Tavenina je odlévána do pískových forem běžným slévárenským způsobem. Konečným produktem je aluminiumzirkonsilikát

sestavající se z korundu, baddeleyitu a skelné fáze. Eucor má vynikající vlastnosti, především tvrdost, odolnost proti vysokým teplotám a chemické korozi.

Kvůli jeho vysoké tvrdosti je dělení a opracování prováděno výlučně diamantovými nástroji.

2.8 Fázové diagramy ternární soustavy $Al_2O_3 - ZrO_2 - SiO_2$

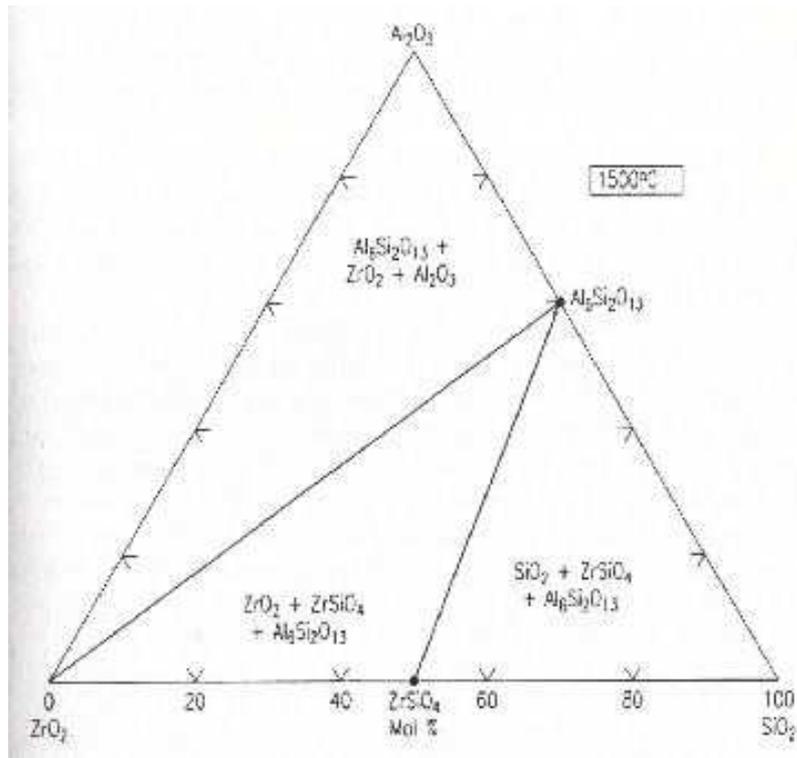
Obecně jsou fázové diagramy konstruovány na základě spojitostí mezi jednotlivými fázemi, kdy jsou zpřehledněny jejich vzájemné reakce a teplotní závislosti. Diagramy jsou sestaveny na základě výpočtů s kterými musí korespondovat. Z uvedených diagramů plyne, že jejich teplotní rozsah je 2727 – 1227 °C. Simulované podmínky jsou za normálního tlaku na vzduchu. V literatuře se uvádí, že invariantní trojný bod, vztahující se k zirkonu, korundu a mullitu, je eutektického typu a nastává v rozmezí 1700 – 1710 °C [8].



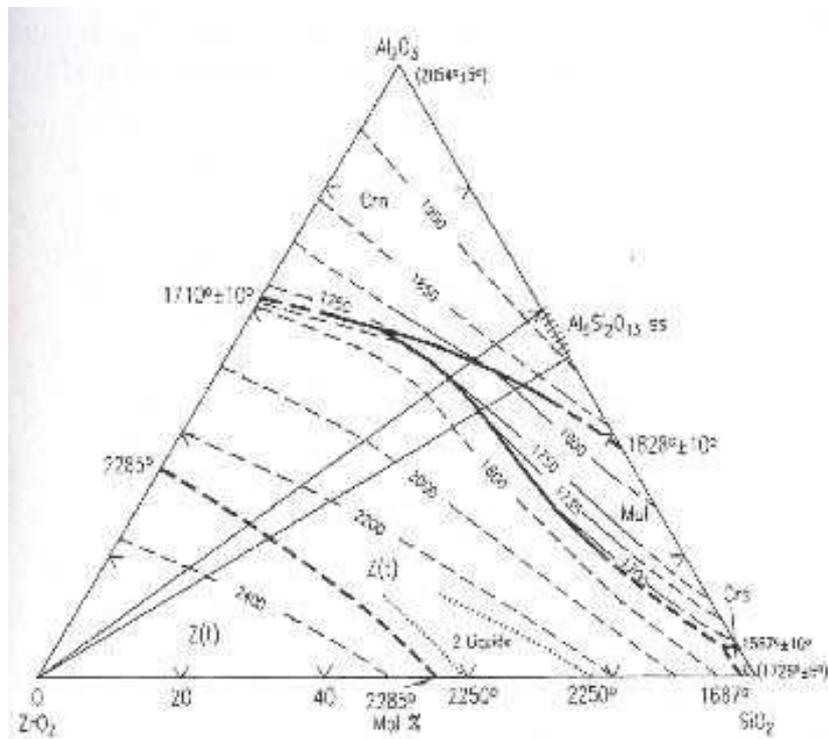
Obr. 5. systém $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$. Crm = korund (Al_2O_3); Mul = mullit ($Al_6Si_2O_{13}$); rs = cristobalit (SiO_2) [8].

Z křivek chladnutí čistých sloučenin se snadno určují tepelné reakce i krystalizace, ve spojitosti s teplotou.

Z fázových diagramů ternární soustavy $Al_2O_3 - ZrO_2 - SiO_2$ také plyne, že původní tetragonální ZrO_2 transformuje do monoklinické formy baddeleyitu. Obvykle dochází k transformaci 20-40% ZrO_2 při rychlém zchlazení z 1750 °C na 1200 °C a výdrži po dobu 100 hodin.



Obr. 6. systém $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Fáze subsolidu ve vztahu k 1500°C [8].



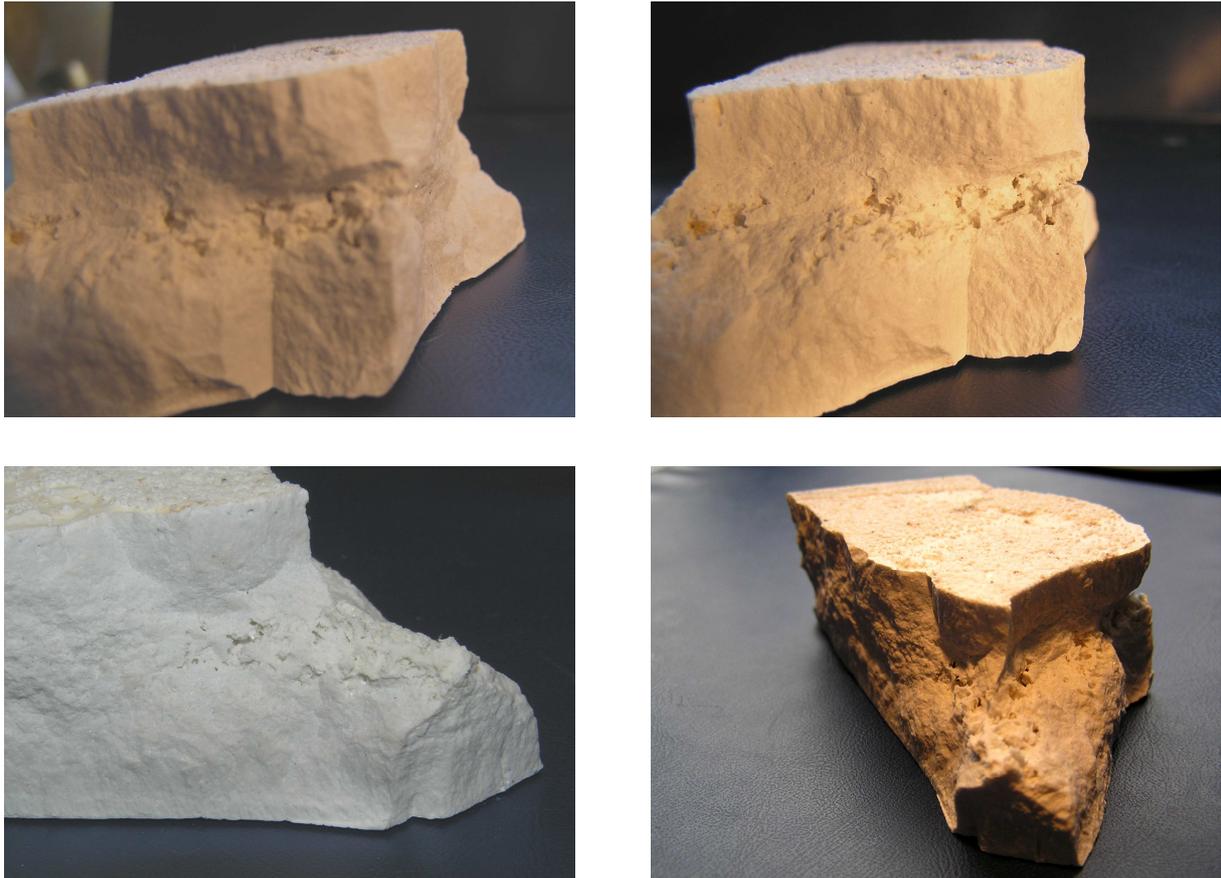
Obr. 7. systém $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Navržený diagram. Crn = korund; $\text{Z}(t)$ = tetragonální ZrO_2 ; Mul = mullit; Crs = cristobalit [8]

3 Experimentální část

3.1 vzorkový materiál

3.1.1 dodané vzorky

Měli jsme k dispozici 1 vzorek o rozměrech cca 7 x 5 x 4 cm, jehož vzhled je dokumentován na následujícím *obr. 8*.



Obr. 8. a, b, c, d dokumentace vzhledu výchozího vzorku

3.1.2 příprava vzorků

Přípravou vzorku rozumíme jeho úpravu před vlastní metalografickou analýzou. Výsledkem tohoto procesu je materialografický výbrus. Po volbě místa odběru vzorku (tak aby byl vystihnut charakter zkoumané součásti) byl vlastní odběr proveden pomocí řezačky Struers Accutom-50 za použití diamantového řezného kotouče (viz. *obr. 9*).



Obr. 9. a, b řezačka STRUERS Accutom - 50

Po očištění a osušení vzorek preparujeme buď zaléváním za studena, v případě že by mohl být tepelně ovlivněn, nebo zalisováním za tepla. Preparace vzorku je vhodná v případě poloautomatické přípravy, kdy je stanovena velikost a tvar pro držák přístroje, ale také pro vlastní uchopení při ruční přípravě. Jsou díky ní zachovány ostré hrany a povrchové vrstvy vzorku, díky preparaci je tedy zamezeno tzv. sražení hran při přípravě keramografického výbrusu.

Vzorek eucoru jsme zalisovali po devíti-minutovém ohřevu na teplotu 180°C, tlaku 20 kN a následném tří-minutovém ochlazení do zelené a průhledné zalisovací hmoty – pro měření mikrotvrdomosti a RTG difrakci. Druhý vzorek – zásyp do polystyrenu s následným ohřevem – pro fotodokumentaci struktury.

Dalším krokem je úprava broušením brusnými papíry, leštění diamantovými pastami, chemicky nebo elektrolyticky a vyvolání mikrostruktury leptáním.

Proto jsme použili hrubování brousícím diskem MD 120 s přítlačnou silou 30 N, za rychlosti 300 ot/min po dobu šesti minut. Jemné broušení diskem MD largo s pomocí 9 μm emulze, při 20 N, 150 ot/min v době 7 minut. Lapování (leštění) vzorku s MD dac diskem za použití 3 μm emulze, tlaku 20 N, rychlosti 150 ot/min po dobu 10 minut a chemické doleštění OPS suspenzí za spoluúčasti OPchem za 1 min , 150 ot/min při 10 N.

3.2 experimentální technika

3.2.1 metalografie

Struktura materiálu byla vyhodnocována pomocí dvou základních metod, a to světelné a elektronové mikroskopie.

3.2.1.1 světelná mikroskopie

Světelná mikroskopie (SM) je nejrozšířenější metodou i přes omezení, které plynou zejména z její nízké rozlišovací schopnosti (min. $0,3\mu\text{m}$) a malé hloubky ostrosti (při max. zvětšení cca $0,1\mu\text{m}$). Poskytuje rychlé a spolehlivé informace o strukturních fázích a jejich morfologii.

Pro přehledovou fotodokumentaci byl použit světelný mikroskop Olympus GX-71 (obr. 10.) vybavený digitální kamerou.



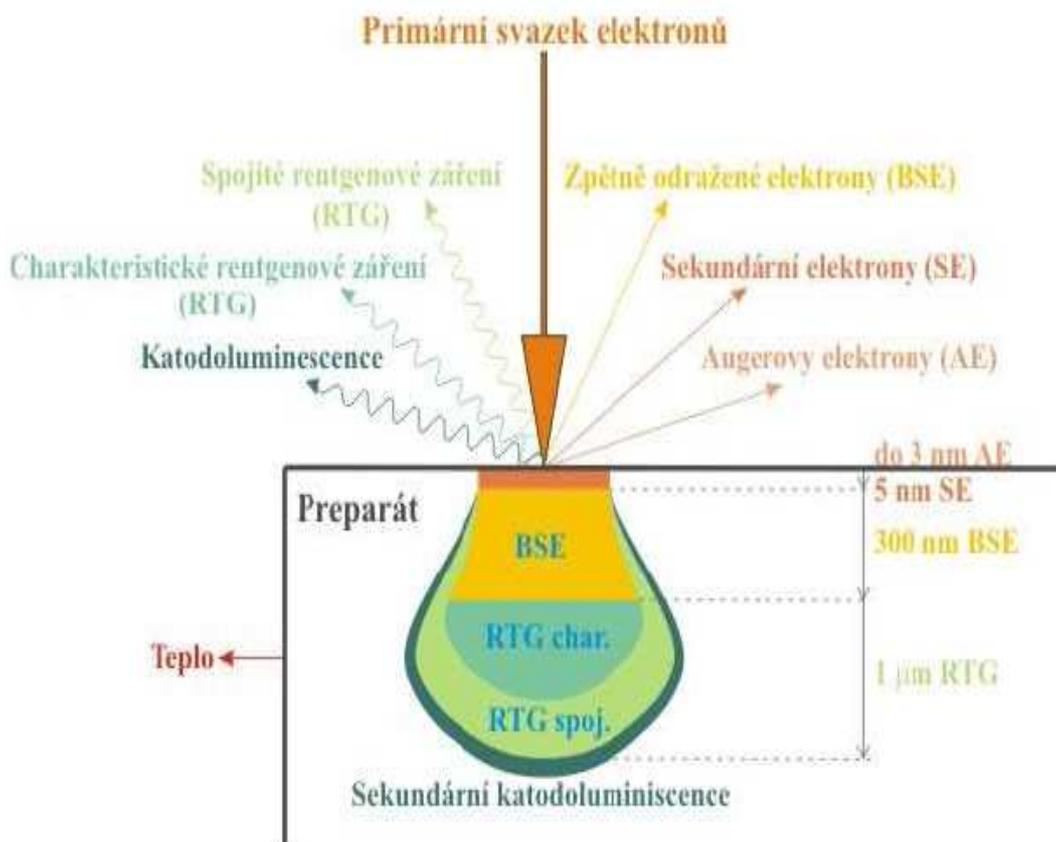
Obr. 10. mikroskop Olympus GX-71

Při pozorování struktury materiálu (nejen na světelném mikroskopu) jsme plochu vzorku (tj. výbrusu) rozdělili do tří částí:

- povrch vzorku, kterým rozumíme vnější povrch z dodaného vzorku, neboli povrch odlitku,
- 1/2 vzorku, tj. oblast materiálu v polovině vzdálenosti mezi „povrchem“ a „středem“,
- střed vzorku, čímž se rozumí středová oblast odlitku

3.2.1.2 rastrovací elektronová mikroskopie

Principem rastrovací elektronové mikroskopie (REM) je emise elektronů, ke které dojde žhavením katody (wolframového vlákna). Tyto urychlené elektrony jsou díky vysokému napětí přitahovány anodou. Vlnová délka elektronového zařízení je závislá na urychlovacím napětí. Pomocí elektromagnetických čoček jsou elektrony fokusovány na povrch vzorku. Zařízení obsahuje vychylovací cívkami, umožňující, aby svazek elektronů řádkoval po povrchu vzorku. Výsledný obraz tedy vzniká řádek po řádku. Celé zařízení musí být v hlubokém vakuu, aby nedocházelo k interakci elektronů s molekulami plynů, a tím k jejich pohlcování. Pro vytvoření obrazu struktury se využívají zpětně odražené i sekundární elektrony. Princip vzniku jednotlivých typů signálů po dopadu primárního svazku na vzorek je znázorněn na *obr. 11*. Primární zpětně odražené elektrony se uvolňují z podstatně většího objemu než sekundární elektrony vyražené z tenké povrchové vrstvy. Zpětně odražené elektrony tedy mají mnohem vyšší energii a pohybují se přímočaře. Elektrony jsou detekovány pomocí detektorů umístěných po straně vzorku, a jejich signál je následně převeden na obrazovku.



Obr. 11. interakce elektronu s pevnou látkou [3].

Tato metoda má vysokou rozlišovací schopnost (běžně 4-7 nm) a velkou hloubku ostrosti (cca 3000x lepší než u SM při zvětšení 100-500x).

Detailní studium mikromorfologie bylo provedeno s využitím analytického rastrovacího elektronového mikroskopu Jeol JXA 840A, při použitím zvětšení od 10 do 2.000×. K pozorování bylo použito zobrazení v sekundárních elektronech, které nesou kombinovanou informaci jak o morfologii, tak i chemickém složení sledovaného materiálu.



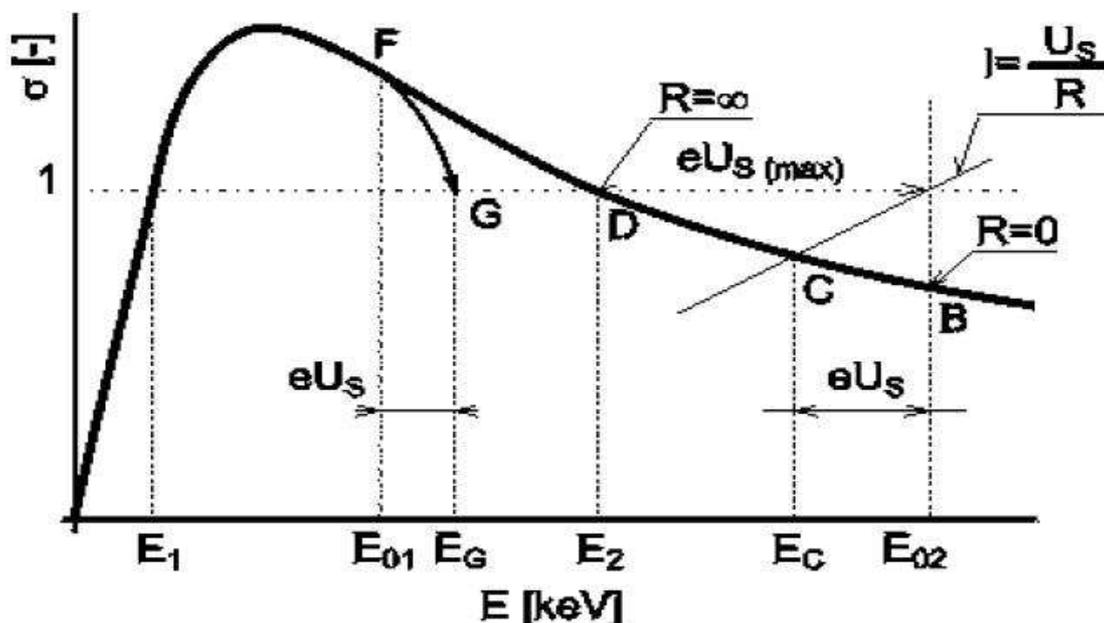
Obr. 12. REM JEOL JXA-840A

3.2.1.3 mikroskopie pomalými elektrony

Běžné rastrovací elektronové mikroskopy obvykle nabízejí možnost měnit energii primárního svazku, ale při nastavení nízkých energií se výrazně snižuje proud svazku a zhoršuje rozlišení. Proto je výhodné doplnit klasický REM elektronově optickým prvkem nazývaným katodová čočka. Tento prvek slouží ke zpomalení zformovaného a zaostřeného primárního svazku na konečnou (nízkou) energii dopadu a umožňuje tuto energii měnit velmi jednoduše s jen nepatrnými zásahy do nastavení tubusu.

Existuje několik metod potlačování nabíjení: vybíjení povrchu iontovým svazkem či elektronovým svazkem o energii odlišné od energie zobrazovacího svazku, překrytí vzorku kovovou fólií s malým otvorem pro zorné pole, ozařování rentgenovým zářením, použití silikonového gelu pro zvodivění aj. Nejužívanějším způsobem úpravy nevodivých vzorků je jejich pokrytí tenkou vodivou vrstvou. Další v současné době rozvíjenou metodou je zobrazení na tzv. kritických energiích a také environmentální rastrovací elektronová mikroskopie.

Míru nabíjení vzorku popisuje závislost celkového výtěžku elektronů eliminovaných z preparátu ($\sigma = \delta + \eta$) na energii dopadajících elektronů (viz obr. 13.).



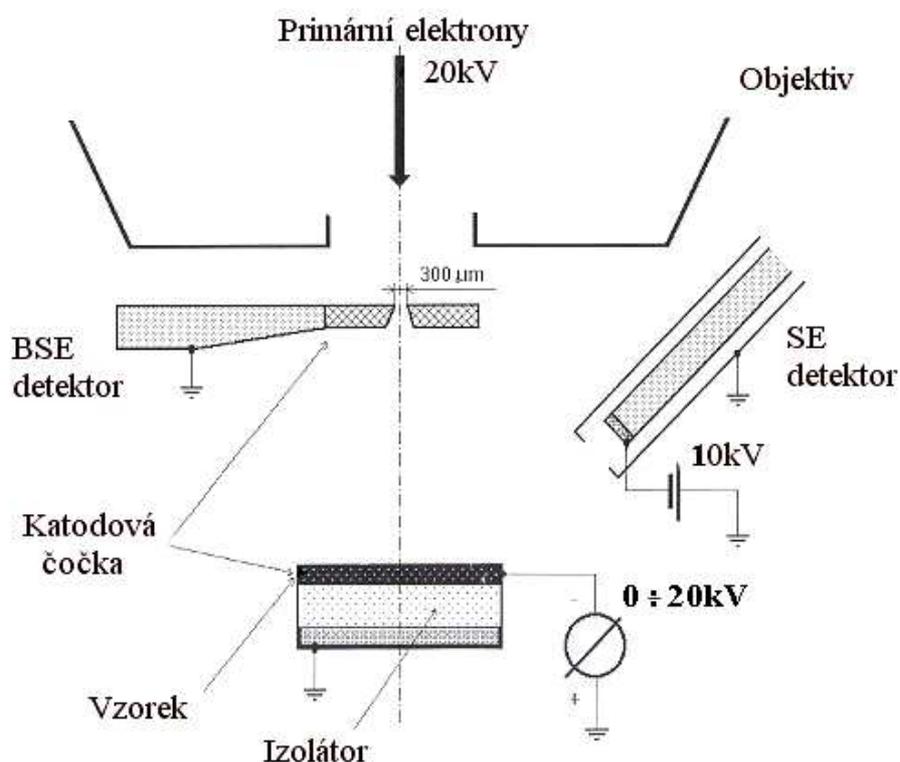
Obr. 13. závislost celkového výtěžku ($\sigma = \delta + \eta$) eliminovaných elektronů ze vzorku v závislosti na energii dopadajících elektronů E [6].

Pro tzv. kritické energie E_1 a E_2 protíná křivka jednotkovou úroveň a celkový počet eliminovaných elektronů je roven počtu dopadajících elektronů. Kritické energie lze najít pro většinu prvků a materiálů, především nevodičů, a pouze pro prvky z prvního sloupce periodické tabulky byl zjištěn maximální celkový výtěžek menší než jedna. Energie E_1 se pohybuje v oblasti desítek až stovek eV, zatímco E_2 najdeme v intervalu od několika set eV do několika keV. Obě energie závisejí na chemickém složení a krystalické orientaci vzorku a na čistotě jeho povrchu. Energie E_2 navíc závisí na úhlu mezi dopadajícím svazkem elektronů a povrchem vzorku. Ve standardních SEM s energií primárních elektronů v desítkách keV je $E_p > E_2$, a proto prochází vodivým vzorkem do země záporný proud elektronů

$$I_{sp} = I_p - \delta I_p - \eta I_p = I_p (1 - \sigma) \quad (7)$$

V oblasti mezi E_1 a E_2 je tento proud kladný. Nevodivý nebo vůči zemi izolovaný vzorek se úměrně nabíjí kladným nebo záporným nábojem, který se z osvětleného místa šíří rychlostí odpovídající vodivosti materiálu [6].

Studium lomové plochy bylo prováděno na rastrovacím elektronovém mikroskopu Vega TS5130MM firmy Tescan Brno.



Obr. 14. schéma uspořádání katodové čočky [6].

3.2.2 chemická mikroanalýza

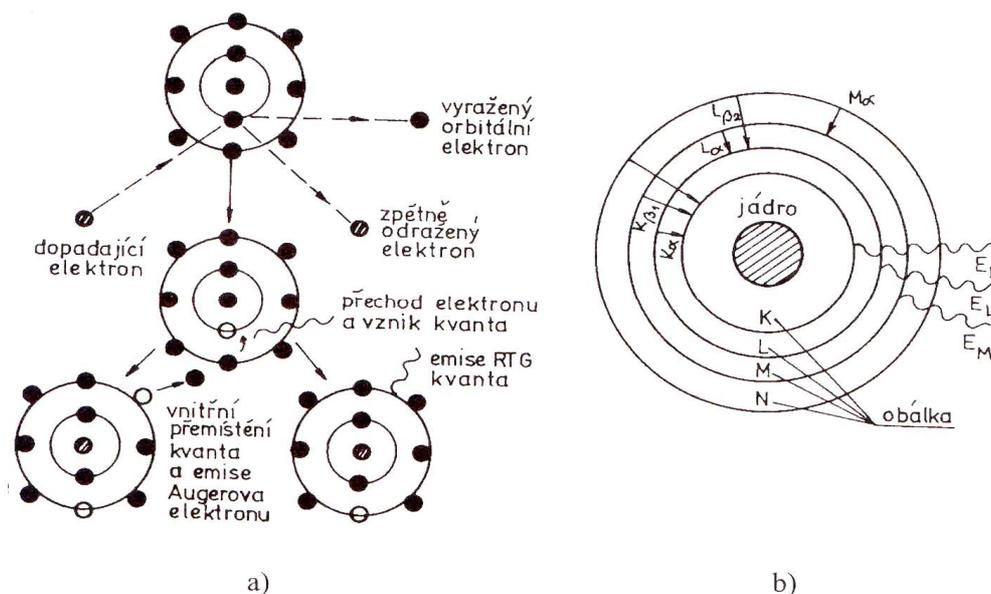
Pro zjištění lokálního chemického složení bylo použito principu energiově disperzní analýzy (dále jen EDS).

Tato metoda spočívá ve využití analýzy energie charakteristického RTG záření. Vybuzené rentgenové spektrum je celé naráz snímáno detektorem (spektrum všech prvků z analyzované oblasti). Detektor třídí fotony s různou energií příslušející jednotlivým prvkům, které se pak mění na elektrický signál. Tento signál se po zesílení vyhodnocuje a monitoruje jako energiové spektrum.

Vybuzení a následná tvorba charakteristického záření po dopadu primárního elektronu je schematicky znázorněno na následujícím *obr. 15* společně se znázorněním jednotlivých slupek elektronového obalu atomu.

Interakční objem, v němž dochází ke vzniku charakteristického RTG záření je znázorněn na *obr. 11*, který komplexně popisuje prostorové rozdělení interakcí primárního svazku se vzorkem.

Na zkoumaném vzorku byly provedeny bodové bezstandardové EDS analýzy se ZAF korekcí a normalizací (dopočetem do 100% obsahu jednotlivých analyzovaných prvků). Použitá metoda umožňuje získat výsledné složení nejen buď v hmotnostních, nebo atomových procentech obsahu jednotlivých prvků ve sledovaných bodech, ale dokonce i dopočítat např. kyslík v zadané stechiometrii, což lze s výhodou využít právě u oxidických keramik pro stanovení fázového složení sledovaného materiálu.



Obr. 15. a) schéma procesu vybuzení elektronu vedoucího k tvorbě charakteristického záření nebo Augerových elektronů;
b) schéma elektronových přechodů v atomu [10].

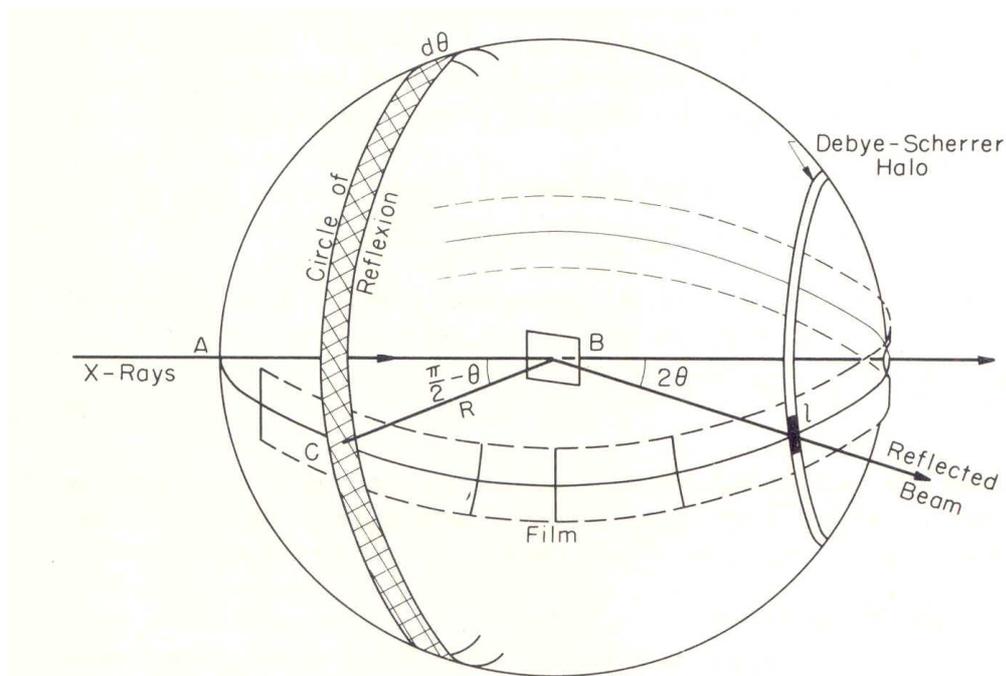
3.2.3 fázová analýza

Rentgenová difrakce (RTG) je metodou založenou na principu rozptýlených, nikoliv vybuzených fotonů. Při dopadu rentgenových paprsků na krystalovou strukturu se jednotlivé atomy samy stanou zdroji RTG záření stejné vlnové délky. Vzniklé paprsky vzájemně interferují a produkují paprsky difraktované, jejichž směr je odlišný od paprsků dopadajících (primárního záření). Nutným požadavkem pro difrakci je, aby difraktované paprsky dopadaly na reálnou rovinu v krystalové struktuře (tj. o celých Millerových indexech (hkl), a zůstaly v této fázi i po odrazu od atomů. K tomu je nutné, aby jejich dráhový rozdíl byl roven celočíselnému násobku užité vlnové délky. Ovšem můžeme také na difrakci pohlížet jako na odraz RTG paprsků na krystalových rovinách mřížky, kde platí, že úhel dopadu je roven úhlu odrazu. Princip metody popisuje *obr. 16*.

Vztah mezi vlnovou délkou dopadajícího záření, vzdáleností dvou krystalových rovin (hkl) a úhlem dopadu primárního paprsku udává Braggova rovnice:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\Theta \quad (8)$$

kde **n** je celé číslo vyjadřující, o kolik násobků vlnové délky je jeden paprsek vůči druhému zpožděn (řád interference resp. difrakce),
λ je vlnová délka rentgenového záření (v Å),
d_{hkl} je mezirovinná vzdálenost (v Å) a
Θ je úhel dopadu primárního svazku (theta) [10].



Obr. 16. odvození pravděpodobnostního faktoru. BC je normála k reflexní rovině. l je výsek z Debye-Scherrerovy kružnice [13].

Měření byla prováděna na automatickém rentgenovém difraktometru X'Pert fy Philips (obr. 17) ve středovém semifokusačním uspořádání s použitím záření $Co - K\alpha$ a krystalového monochromátoru před detektorem. Naměřené intenzitní funkce byly vyhodnoceny s využitím databáze PDF3.



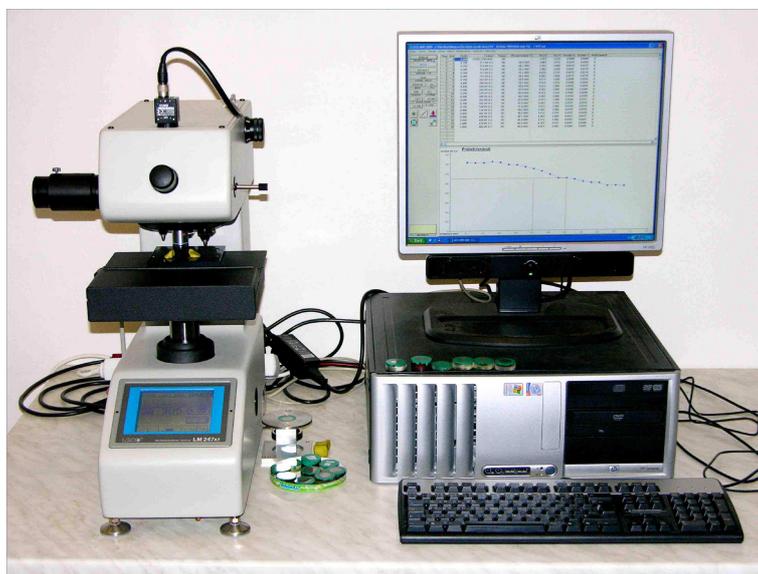
Obr. 17. RTG difraktometr Philips X'Pert

3.2.4 měření mikrotvrdosti

Tvrdotí materiálu se rozumí jeho odolnost proti vniknutí cizího tělesa (indentoru). Mikrotvrdot je zaměřena na měření tvrdosti velmi malých předmětů, tenkých vrstev, nebo jednotlivých fází ve struktuře materiálu. Zkouška mikrotvrdosti se provádí podle Vickerse podle normy ČSN EN ISO 6507-3 HV méně než 0,2. Pro vytvoření požadovaného velmi malého vtisku je třeba velmi malé zátěžné síly indentoru (0,098 – 0,98 N). Indentor je ve tvaru pravidelného čtyřbokého diamantového jehlanu, jehož vrcholový úhel $\alpha = 136^\circ$. Zkouška se provádí na rovném, hladkém povrchu bez okuje a mazadel, proto měřený metalografický výbrus musí mít vyleštěný a často i naleptaný povrch a samotné měření vtisku se provádí při zvětšení 400× na mikrotvrdoměru, který může být součástí metalografického mikroskopu. U naměřených hodnot mikrotvrdosti vždy musíme počítat s vyššími hodnotami, protože každý vtisk se po odlehčení, díky elastické deformaci, kousek vrátí a materiál se tak bude zdát tvrdší.

Mikrotvrdoměr je obvykle vybaven stolem s mikrometrickým posuvem a mikroskopem s digitální kamerou. Ta je propojena s počítačem a velikost vtisku a je měřena na obrazovce pomocí myši. Vyhodnocení mikrotvrdosti provádí přímo počítač. Počítač je schopen přesně řídit i stolec se vzorkem a proto celé měření včetně rozmístění vtisků může být plně automatizováno.

Měření mikrotvrdosti na vzorku eucoru bylo prováděno pomocí plně automažtizovaného mikrotvrdoměru Vickers-Knoop (*obr. 18*)



Obr. 18. mikrotvrdoměr Vickers-Knoop

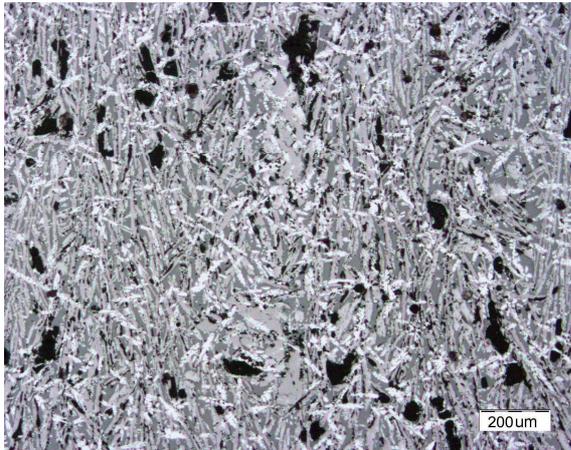
3.3 výsledky měření

3.3.1 metalografie

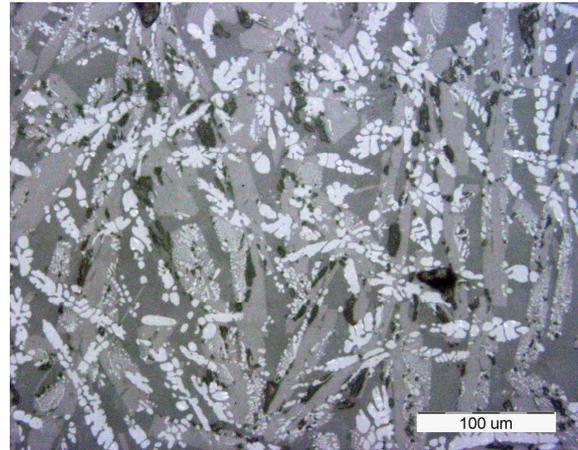
Už při úvodním pozorování mikrostruktury se ukázalo jako žádoucí provést detailní pozorování ve třech oblastech sledovaného vzorku, a to na povrchu, v 1/2 vzorku a ve středu vzorku, jak již bylo specifikováno výše

3.3.1.1 světelná mikroskopie

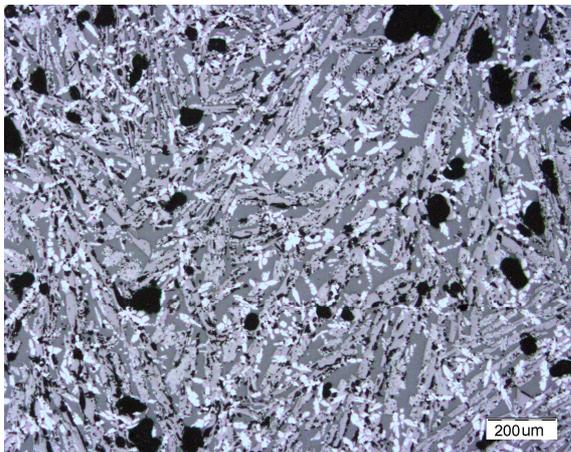
Příklady vzhledu struktur jednotlivých oblastí jsou v přehledu a detailu uvedeny na *obr. 19 až 24*.



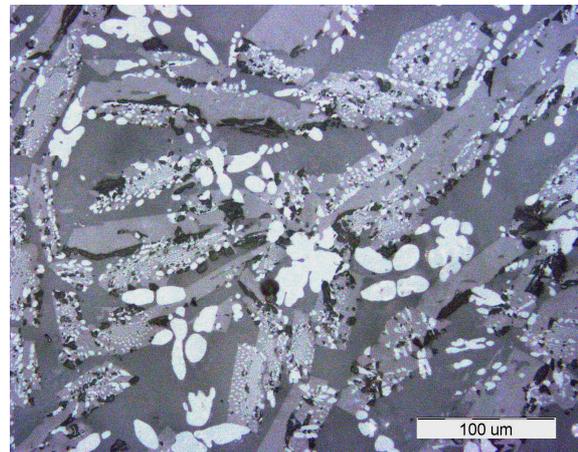
Obr. 19. povrch (zv. 50×)



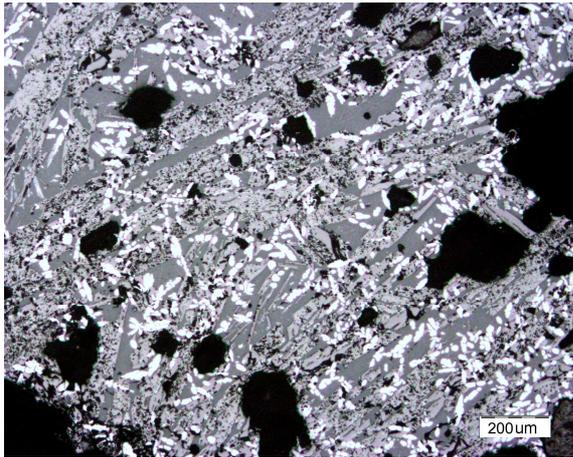
Obr. 20. povrch (zv. 200×)



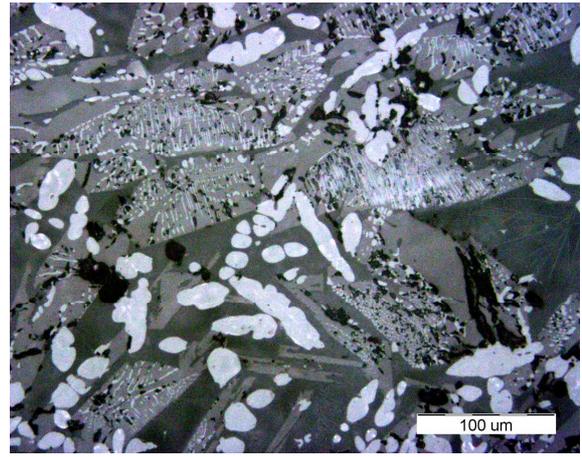
Obr. 21. 1/2 (zv. 50×)



Obr. 22. 1/2 (zv. 200×)



Obr. 23. střed (zv. 50×)



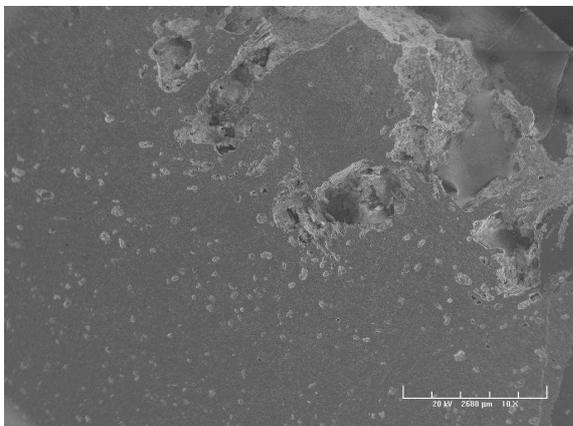
Obr. 24. střed (zv. 200×)

Při základním metalografickém pozorování, provedeném pomocí světelné mikroskopie, se jednotlivé fáze sledované struktury jeví ve třech výrazně odlišných odstínech, a byly proto pro jednoduchost označeny jako: bílá, šedá a černá. Toto značení pak bylo dodrženo i pro všechna ostatní pozorování.

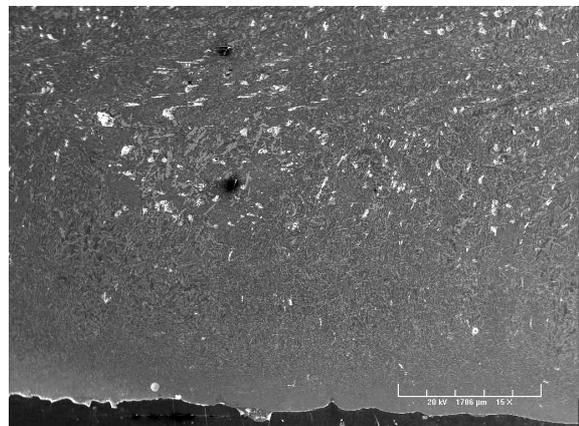
Částice, označené jako bílé, se vyskytovaly ve struktuře ve dvou výrazně odlišných podobách: jako výrazně členité velké částice a jako drobné částice pravidelného kulovitého tvaru. Ty byly navíc uloženy téměř výhradně v oblastech označených jako šedá. Šedá fáze byla vyloučena v podobě protáhlých ostrohranných útvarů. Fáze, označená jako černá, měla ve struktuře podobu „matrice“ – vyplňovala volně prostor mezi výše uvedenými dvěma typy fází.

3.3.1.2 rastrovací elektronová mikroskopie

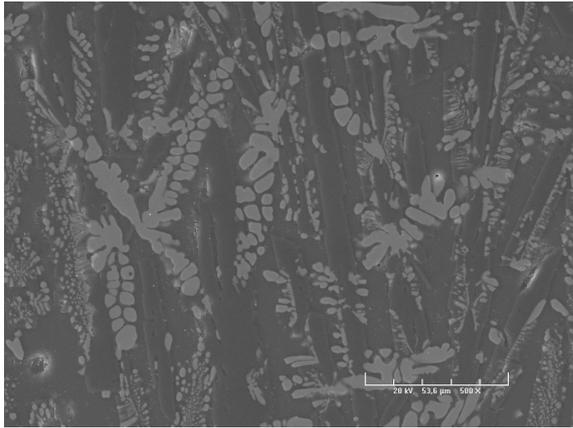
Fotodokumentace struktur v uvedených třech sledovaných oblastech pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu v módu sekundárních elektronů je uvedena na *obr. 25 – 28*.



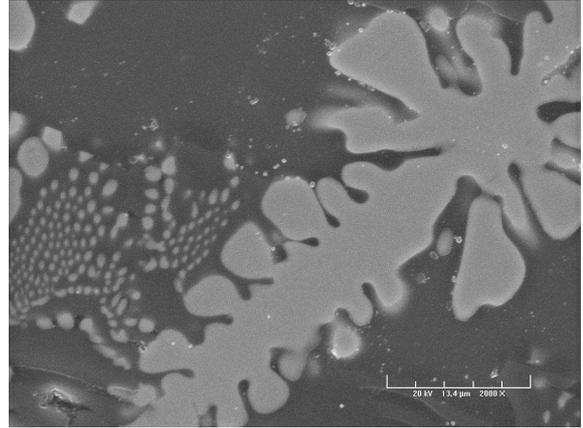
Obr. 25. a) střed (zv. 15×)



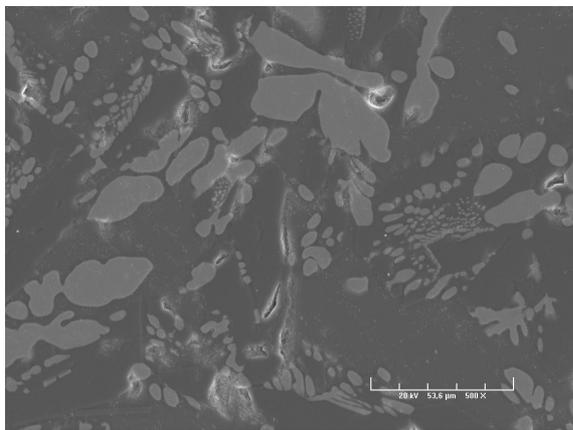
b) povrch (zv. 15×)



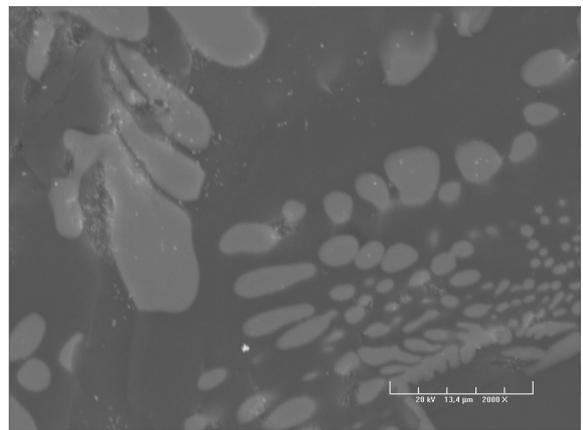
Obr. 26. a) povrch (zv. 500×)



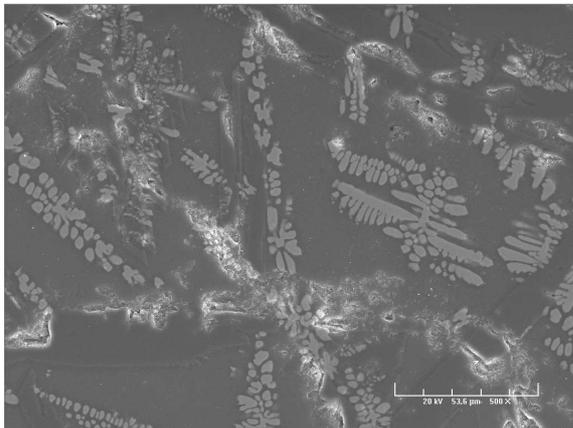
b) povrch (zv. 2000×)



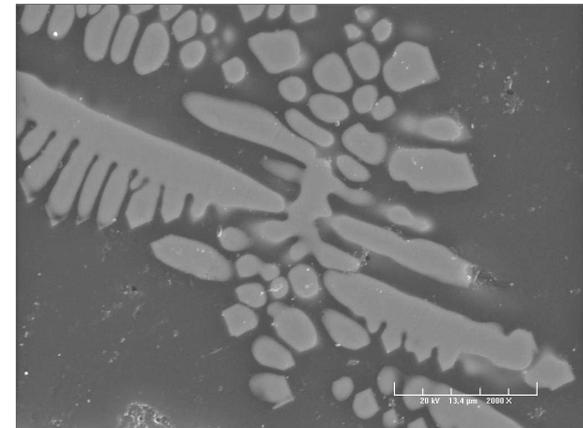
Obr. 27. a) 1/2 (zv. 500×)



b) 1/2 (zv. 2000×)



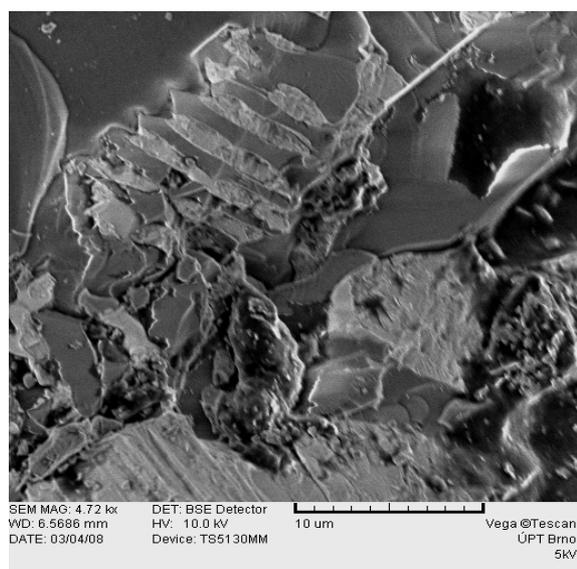
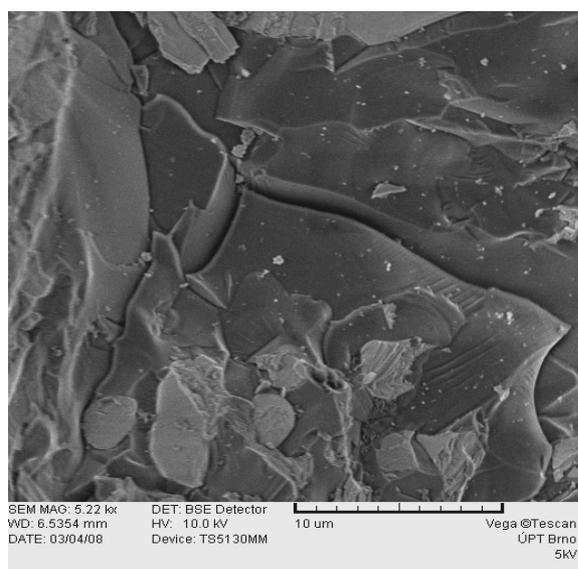
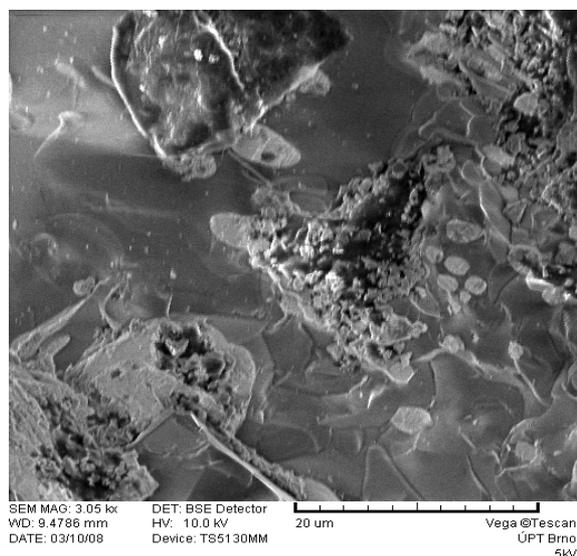
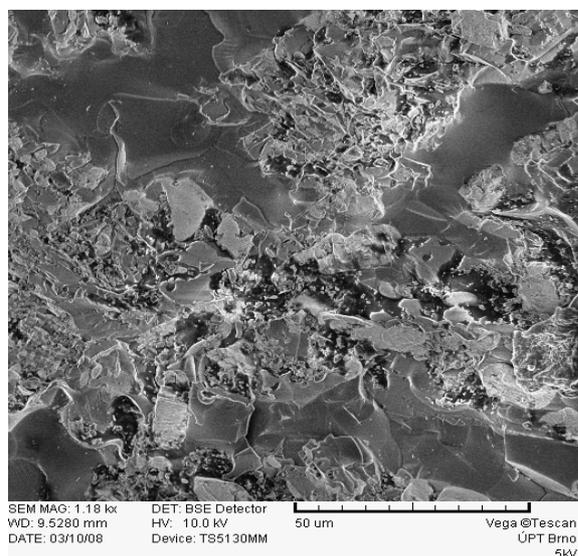
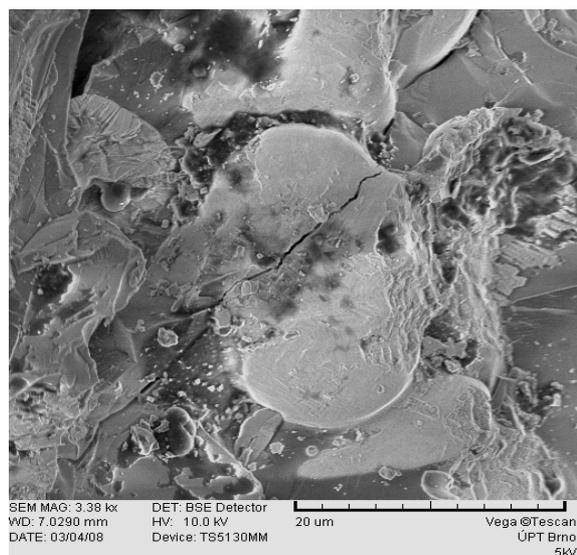
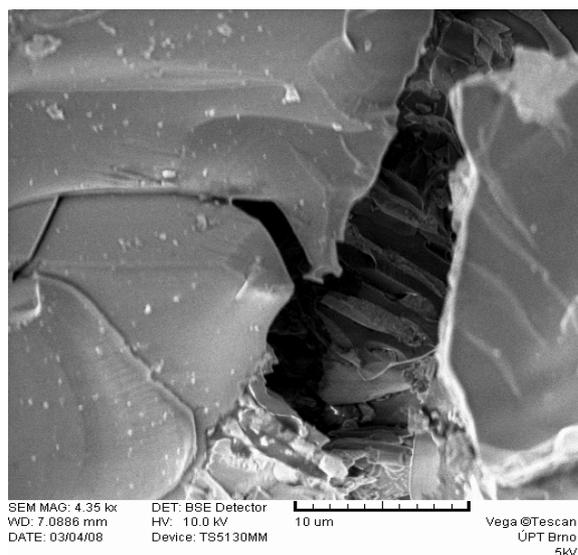
Obr. 28. a) střed (zv. 500×)



b) střed (zv. 2000×)

Na *obr. 25 a-b* je znázorněn v přehledovém zvětšení 15× povrch a středová část odlitku. *Obr. 26-28* pak ukazují v detailu 500× a 2000× postupně povrch, 1/2 vzdálenosti od povrchu do středu a střed vzorku. Na těchto detailních snímcích jsou opět patrné všechny tři typy přítomných fází tak, jak byly popsány při pozorování světelnou mikroskopií

3.3.1.3 mikroskopie pomalými elektrony



Obr. 29. a-f) detaily lomové plochy eucoru

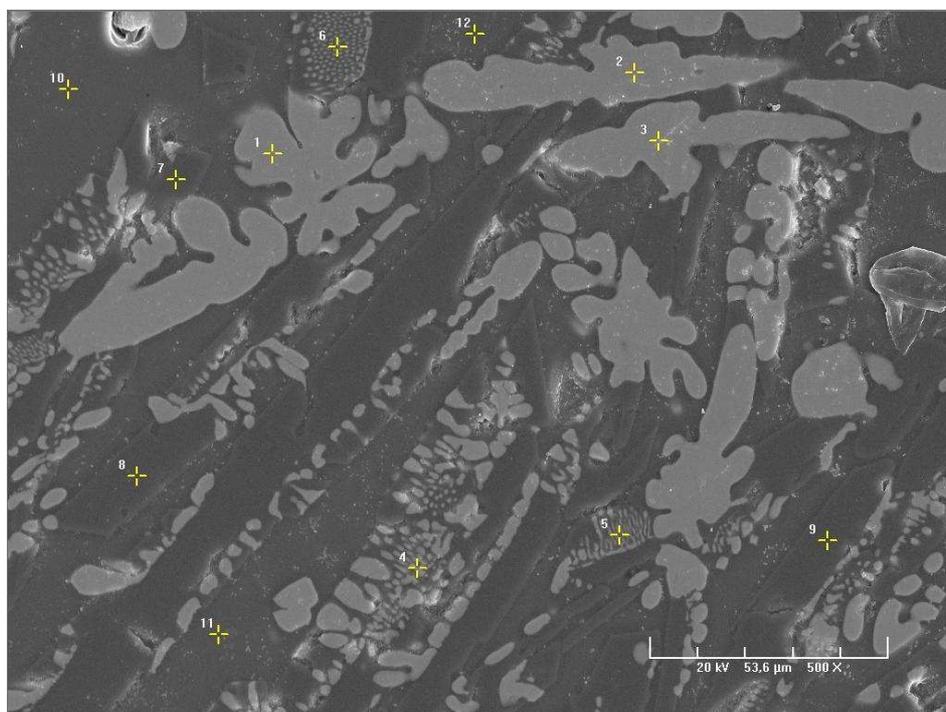
Pomocí mikroskopie pomalými elektrony se podařilo zachytit jednotlivé charakteristické detaily lomové plochy dodaného základního materiálu (*obr. 29 a – f*). Snímky byly pořízeny při urychlovacím napětí 10 kV, pomocí zobrazení ve zpětně odražených elektronech, zvětšení publikovaných snímků se pohybuje v rozpětí 1180 -5220×.

Na jednotlivých snímcích je možno pozorovat jak poměrně rozměrné světlé částice (např. *obr. 29b* – levý horní roh snímku, nebo *obr. 29e* – horní okraj snímku), které lze zjevně přiřadit označení bílá fáze, stejně jako drobné kulaté částice (např. *29e* – dole). Obdobně zřejmě i světlé lamely v tmavší fázi (např. *29f* – horní polovina snímku) by se na výbrusujevily jako drobné bílé zaoblené částice v šedé fázi

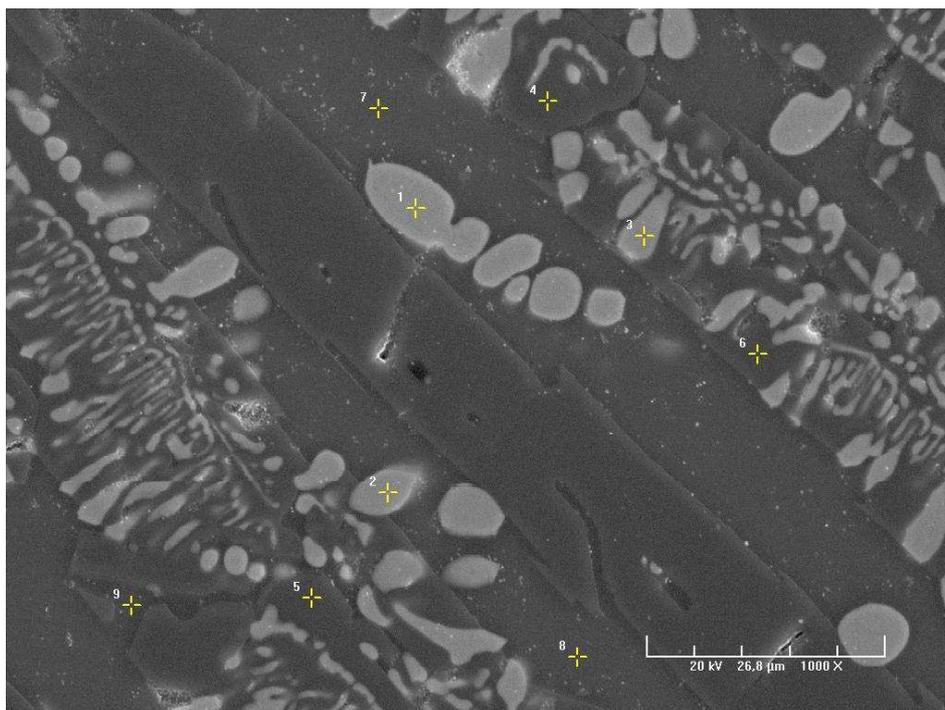
Předpokládáme, že velká zrna, mezi nimiž jsou patrné výrazné interkrystalické trhliny (na *obr. 29b* je patrné transkrystalické porušení), jsou totožná s černou „matricí“ ze světelné mikroskopie.

3.3.2 chemická mikroanalýza

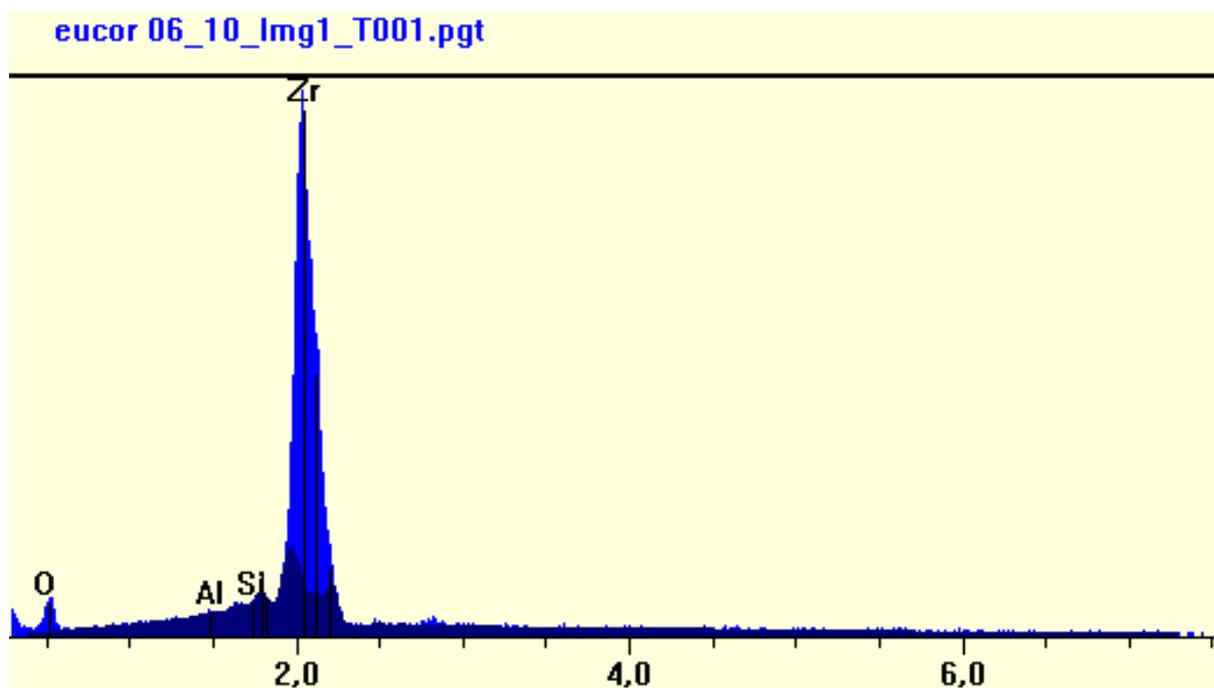
Chemická mikroanalýza byla prováděna v jednotlivých typických částicích, charakteristických svým výskytem pro celý průřez vzorku. Aby byly eliminovány případné artefakty, každý z typů částic byl proměřen minimálně třikrát. Po proměření první série, u níž je lokalizace jednotlivých bodových analýz dokumentována *obr. 30* a výsledky shrnuty v *tab. 3*, byla ještě obdobným způsobem, avšak při vyšším zvětšení, pro kontrolu a zpřesnění provedena druhá série měření, jejíž lokalizace a výsledky jsou shrnuty na *obr. 31* a *tab. 4*. Pro ilustraci je uveden i příklad jednoho z naměřených EDS spekter (*obr. 32*), z nichž pak byly vypočítána výsledná fázová složení uvedená v obou tabulkách.



Obr. 30. přehledový snímek lokalizace 1. série bodových analýz



Obr. 31. přehledový snímek lokalizace 2. série bodových analýz



Obr. 32. příklad naměřeného EDS spektra

Tab. 3. výsledky bodových EDS analýz - 1. série

Zjištěné množství sledovaných fází (at. %)					
Série měření	bod	ZrO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Identifikace místa analýzy
1	1	100,00%	0,00%	0,00%	bílá
	2	100,00%	0,00%	0,00%	
	3	100,00%	0,00%	0,00%	
	4	79,73%	20,27%	0,00%	směs bílá+šedá
	5	60,33%	39,67%	0,00%	
	6	51,94%	48,06%	0,00%	
	7	10,40%	89,60%	0,00%	šedá
	8	9,80%	90,20%	0,00%	
	9	9,90%	90,10%	0,00%	
	10	15,14%	21,43%	63,43%	černá
	11	13,81%	19,11%	67,08%	
	12	13,80%	20,15%	66,05%	

Tab. 4. výsledky bodových EDS analýz - 2. série

Zjištěné množství sledovaných fází (at. %)					
Série měření	bod	ZrO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Identifikace místa analýzy
2	1	100,00%	0,00%	0,00%	bílá
	2	100,00%	0,00%	0,00%	
	3	99,99%	0,01%	0,00%	
	4	10,01%	89,99%	0,00%	šedá
	5	9,21%	90,78%	0,01%	
	6	9,44%	90,56%	0,00%	
	7	14,16%	20,96%	64,88%	černá
	8	12,61%	19,26%	68,13%	
	9	10,85%	30,32%	58,84%	

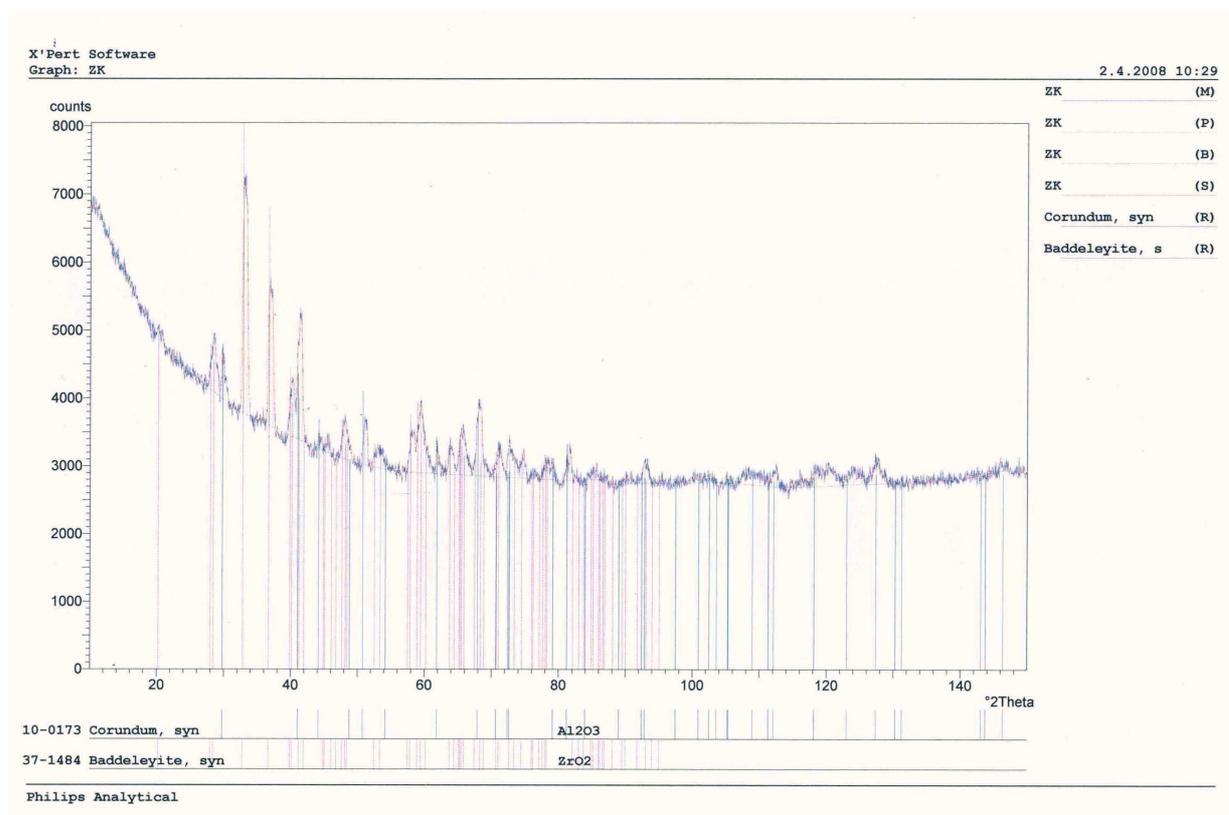
Jak je patrné z uvedených výsledků, bílá fáze je tvořena čistým ZrO_2 . Oproti tomu šedá fáze je tvořena pouze převážně (cca z 90%) Al_2O_3 , zbytek tvoří opět ZrO_2 . Komplexní složení pak vykazala fáze černá – je tvořena z více než 60% SiO_2 , cca 20-30% Al_2O_3 a zbytek, tj. 10-15% představuje ZrO_2 .

K analýzám 4 až 6 (1. série) je nutno doplnit, že se jednalo o analýzy, provedené v oblasti s výskytem velmi jemných bílých částic v šedé „matrici“. Z toho důvodu přesto, že byla snaha bodové analýzy lokalizovat do bílé fáze, byl výsledek měření s ohledem na velikost interakčního objemu zjevně ovlivněn složením okolní šedé „matrice“.

Z druhé série bodových analýz, která se zaměřila na zkoumání zejména drobných bílých částic a jejich okolí, je patrné že se opět jedná o čisté ZrO_2 uložené v tuhém roztoku Al_2O_3 a ZrO_2 . Složení matrice zůstalo beze změny.

3.3.3 fázová analýza

Výsledek fázové analýzy v podobě difrakčního RTG spektra včetně kvalitativního vyhodnocení za použití databáze PDF 3 je uveden na obr. 33.



Obr. 33. difrakční RTG spektrum eucoru

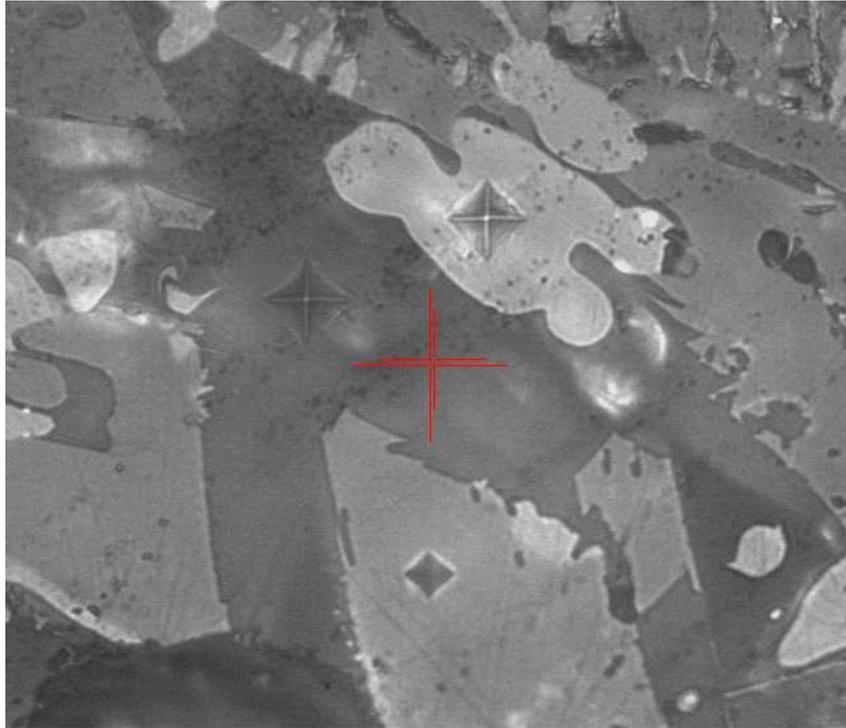
Kvalitativní vyhodnocení naměřeného RTG difrakčního spektra ukázalo na přítomnost korundu Al_2O_3 a baddeleyitu ZrO_2 . Cristobalit SiO_2 se touto metodou nepodařilo prokázat.

3.3.4 měření mikrotvrlosti

Příklad vzhledu jedné z vyhodnocovaných oblastí s několika vtisky měření mikrotvrlosti je dokumentován na *obr. 34*. Výsledky měření a jejich statistické zpracování jsou pro jednotlivé vzorky uvedeny v *tab. 5*, která uvádí souhrnný přehled. U jednotlivých souborů měření byla stanovena střední, maximální a minimální hodnota a dále pak směrodatná odchylka. Pro vyhodnocení nejistoty měření byl vyčíslen interval spolehlivosti výpočtu střední hodnoty s hladinou významnosti 0,05, tedy 95% naměřených hodnot leží v intervalu (střední hodnota \pm interval spolehlivosti).

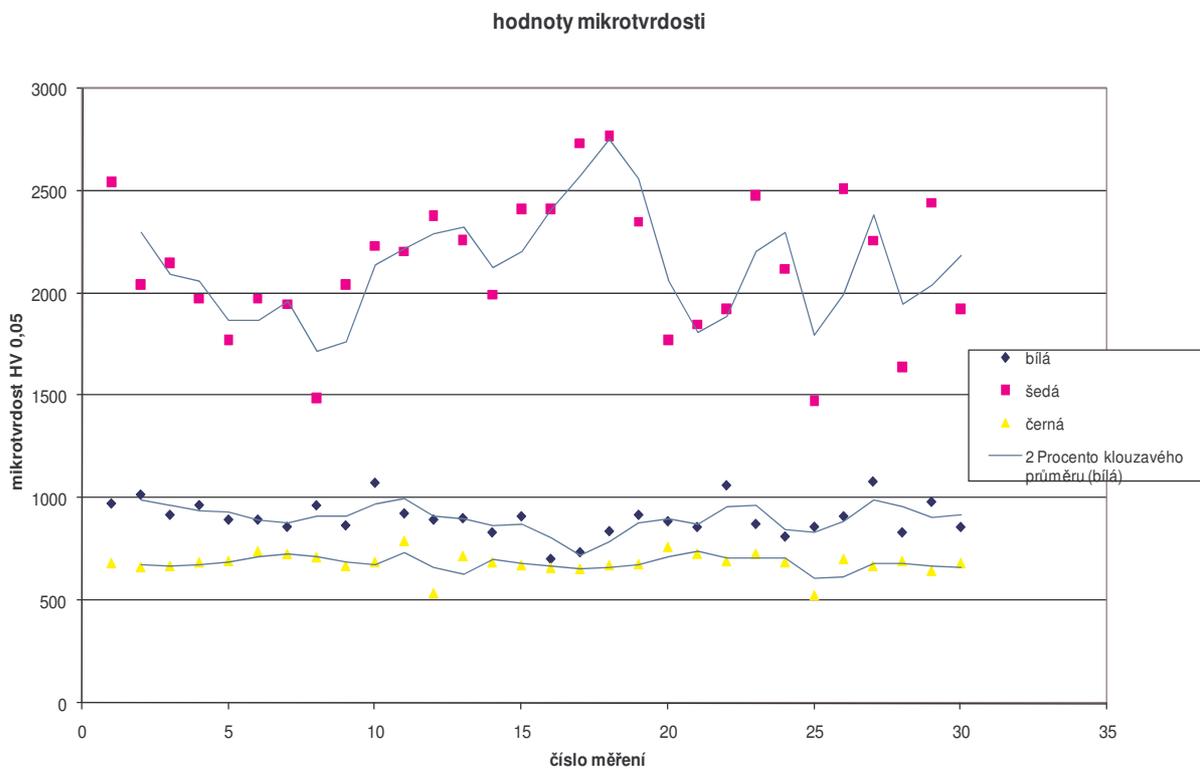
Tab. 5. naměřené hodnoty mikrotvrlosti HV 0,05 (čas 10s)

č. měření	bílá	šedá	černá
1	975	2546	683
2	1018	2044	664
3	920	2148	669
4	967	1973	687
5	897	1771	693
6	897	1973	740
7	862	1947	728
8	966	1488	712
9	869	2044	669
10	1075	2232	688
11	927	2205	791
12	897	2381	537
13	904	2260	718
14	835	1993	687
15	913	2412	673
16	707	2412	660
17	739	2733	655
18	841	2771	673
19	920	2351	678
20	889	1771	761
21	861	1848	729
22	1063	1925	693
23	876	2480	729
24	815	2119	688
25	862	1473	527
26	913	2512	703
27	1081	2257	669
28	835	1640	693
29	983	2443	646
30	861	1925	683
střední hodnota	905,6	2135,9	684,2
max. hodnota	1081	2771	791
min. hodnota	707	1473	527
směrodatná odchylka	84,88	329,39	51,50
interval spolehlivosti	30,37	117,87	18,43



Obr. 34. příklad měření mikrotvrdosti

Pro snazší orientaci v naměřených průbězích mikrotvrdosti byly výsledky rovněž zpracovány graficky (obr. 35)



Obr. 35. grafické vyhodnocení naměřeného průběhu mikrotvrdosti

3.4 diskuse výsledků

Metalografie

Základní metalografická pozorování provedená pomocí světelné mikroskopie dokumentovala výrazné rozdíly v mikrostruktuře keramiky. Od povrchu směrem do středu vzorku se velikost jednotlivých částic všech tří sledovaných typů (bílá, šedá, černá) jednoznačně zvětšovala. Zároveň s touto tendencí bylo možno pozorovat i výrazný nárůst porosity materiálu, který byl ostatně sledován už pouhým okem a dokumentován na přehledových snímcích celého vzorku viz *obr. 8 a, b, c, d*. Co se týče uspořádanosti struktury, je možno konstatovat, zejména u šedých a černých částic, kolmou orientaci protáhlých útvarů na povrch, pouze však v těsně podpovrchové oblasti. Směrem do středu vzorku se orientace protáhlých částic jeví jako neuspořádaná.

Při pozorování morfologie jednotlivých tří charakteristických typů oblastí pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu bylo možno konstatovat následující zjištění: bílá fáze se vyskytuje ve všech třech oblastech v bimodálním rozdělení velikosti. Zatímco velikost zrn bílé fáze většího rozměru, která má charakteristický výrazně členitý tvar, se od povrchu ke středu nijak výrazně nemění, velikost drobných zrn bílé fáze téměř dokonale kulového tvaru směrem od povrchu výrobku do jeho středu významně roste. Obdobná tendence nárůstu velikosti částic ve stejném směru byla pozorována i u částic označených jako šedé a černé.

Co se týče pozorování porosity, lze pouze konstatovat, že tendence k jejímu výraznému nárůstu od povrchu směrem ke středu vzorku byla rovněž metodou rastrovací elektronové mikroskopie potvrzena a je věrohodně dokumentována srovnáním snímků v přehledových zvětšeních uvedených na *obr.25a* a *25b*. Ve středové oblasti přechází porosita do výrazných lunekrů.

Obdobně i z dokumentace lomových ploch, provedené pomocí mikroskopie pomalými elektrony, byl potvrzen výskyt tří odlišných strukturních součástí. Navíc bylo možno posoudit i charakter lomové plochy a usoudit z něj na mechanismus porušování. Na všech dokumentovaných snímcích lomových ploch je patrné štěpné porušení bez známek plastické deformace.

Chemická mikroanalýza

Výsledky bodových EDS analýz po přepočtu na fázové složení jednoznačně prokázaly, že pouze bílá fáze je tvořena jediným oxidem, a to ZrO_2 . Oproti tomu šedá fáze je tvořena převážně (cca z 90%) Al_2O_3 , doplněném opět ZrO_2 . Černá fáze je komplexního složení – je tvořena z více než 60% SiO_2 , cca 20-30% Al_2O_3 a 10-15% ZrO_2 .

Z výše uvedených výsledků je patrné, že při chladnutí roztavené kapalně fáze se, díky svému vysokému bodu tání, vylučuje nejprve ZrO_2 , které se tudíž jako jediné ve výsledku ve struktuře nachází v čisté podobě.

Následně dochází ke krystalizaci tuhého roztoku $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$, čisté Al_2O_3 se ve struktuře nepodařilo prokázat. V závěrečné fázi dochází ke krystalizaci tuhého roztoku $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2$, který tvoří matici struktury.

Jak je patrné ze druhé série EDS analýz, dochází v průběhu chladnutí k postupnému vylučování čistého ZrO_2 z tuhého roztoku $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$. Tento efekt je tím výraznější, čím pomalejší je v dané oblasti ochlazování, tj. nabírá na intenzitě směrem od povrchu do středu vzorku.

Fázová analýza

Kvalitativní vyhodnocení naměřeného RTG difrakčního spektra ukázalo na přítomnost korundu Al_2O_3 a baddeleyitu ZrO_2 . Přítomnost cristobalitu SiO_2 se touto metodou nepodařilo prokázat, přesto, že vstupními reaktanty byly Al_2O_3 , ZrO_2 i SiO_2 . Z uvedené skutečnosti by bylo možno vyvodit v zásadě dva odlišné závěry. Buďto SiO_2 zreagovalo a ve výsledné struktuře není zastoupeno vůbec, nebo je tam v podobě skelné fáze, od které nelze získat difrakční čáry.

Přepočteme-li údaje o průměrném chemickém složení uváděné výrobcem na atomová procenta, dostaneme pro obsahy sledovaných oxidů následující údaje:

SiO_2	15 at. %
Al_2O_3	62,5 at. %
ZrO_2	22,5 at. %

Na základě této skutečnosti lze z fázového diagramu uvedeného na *obr. 5* stanovit teplotu krystalizace uvedené soustavy kolem 1800°C . Výrobce uvádí, že výroba probíhá při teplotách nad 2000°C . Lze tedy předpokládat, že za dodržení předepsaného výrobního postupu, budou reaktanty dokonale roztaveny a bude docházet k předpokládaným reakcím. Současně z diagramu uvedeného na *obr. 6* vyplývá předpoklad o výrazné komplexnosti výsledných produktů reakce a zároveň z diagramu na *obr. 7* je patrná velmi úzká oblast, v níž by bylo možno očekávat přítomnost mullitu.

Mikrotvrдость

Naměřené výsledky mikrotvrđosti a jejich zpracování nás opravňují vyslovit následující poznatky. Nejvyšší tvrdosti dosahuje šedá fáze – tuhý roztok $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$, zároveň však hodnoty tvrdosti této fáze vykazují i výrazně nejvyšší hodnoty rozptylu. Nižší hodnoty jak tvrdosti, tak i rozptylu vyazuje bílá fáze tj. ZrO_2 a nejnižší hodnoty byly zjištěny u černé fáze – matrice. Vysloveným závěrům odpovídá i zjištěný interval spolehlivosti.

Co se týče průběhu mikrotvrđosti ve směru od povrchu do středu vzorku nepodařilo se prokázat žádnou závislost zjištěných hodnot na vzdálenosti od povrchu.

4 Závěr

Zatímco velikost výrazně členitých zrn ZrO_2 většího rozměru se od povrchu ke středu nijak výrazně nemění, velikost drobných zrn ZrO_2 směrem od povrchu výrobku do jeho středu významně roste. Obdobná tendence nárůstu velikosti částic ve stejném směru byla pozorována i u tuhého roztoku $Al_2O_3 - ZrO_2$ a v důsledku této skutečnosti i u matrice komplexního složení. Tento fakt je důsledkem skutečnosti, že tavenina chladne rychleji u stěn formy než ve svém středu, a je tedy plně v souladu s očekávaným průběhem.

Při pozorování porosity, lze pouze konstatovat, že tendence k jejímu výraznému nárůstu od povrchu směrem ke středu vzorku byla potvrzena všemi použitými technikami. Ve středové oblasti přechází porosita do výrazných lunkrů jako důsledek smrštění při chladnutí.

Díky možnosti posoudit charakter lomové plochy s patrným jednoznačně štěpným porušením lze potvrdit očekávanou výraznou křehkost materiálu.

Z chemické mikroanalýzy bylo možno vyslovit závěry o průběhu krystalizace sledovaného materiálu. Nejprve se vylučuje ZrO_2 , které se jako jediné ve struktuře nachází v čisté podobě. Následně dochází ke krystalizaci tuhého roztoku $Al_2O_3 - ZrO_2$, čisté Al_2O_3 se ve struktuře nepodařilo prokázat. V závěrečné fázi dochází ke krystalizaci matrice o komplexním složení $Al_2O_3 - SiO_2 - ZrO_2$. V průběhu ochlazování dochází k dalšímu vylučování drobných částic ZrO_2 z tuhého roztoku.

Fázová analýza prokázala přítomnost korundu a baddeleyitu. Přítomnost cristobalitu se touto metodou nepodařilo prokázat, což je ve shodě s výsledky chemické mikroanalýzy. Lze se tedy přiklonit k názoru, že SiO_2 se v eucoru vyskytuje v podobě skelné fáze což je plně v souladu s údaji o fázovém složení udávanými výrobcem.

Nejvyšší mikrotvrdoost byla naměřena u tuhého roztoku $Al_2O_3 - ZrO_2$, a to přesto, že na základě porovnání tvrdosti samotných reaktantů by bylo možno očekávat nejvyšší tvrdost u čistého ZrO_2 . Uvedenou skutečnost lze zjevně přičíst na vrub precipitačnímu vytvrzení uvedeného tuhého roztoku.

Pokud navíc vezmeme v úvahu nejvyšší obsah tuhého roztoku $Al_2O_3 - ZrO_2$ jako nejtvrďší fáze sledované soustavy, která dosahuje střední hodnoty mikrotvrdosti 2135,9 HV 0,05, lze konstatovat shodu s hodnotami tvrdosti dostupnými v literatuře.

Seznam použité literatury

a) Knižní publikace:

- [1] HERAINOVÁ, M. *Žárovzdorné materiály*. Praha: GRAFOTECHNA, 2003. 46 s. ISBN 80-903113-4-2.
- [2] HERAINOVÁ, M. *Příprava pracovních směsí a tvarování keramiky*. Praha: GRAFOTECHNA, 2003. 43 s. ISBN 80-903113-8-5.
- [3] HRIVŇÁK, I. *Elektrónová mikroskopía ocelí*. Veda, vydavateľstvo Slovenskej akadémie vied, Bratislava 1986. 15 s. ISBN 71-066-86.
- [4] HUCKABEE, M. L., PALMOUR III, H. *Rate controlled sintering of fine-grained Al₂O₃*. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 51, 1976, s. 574-576
- [5] KOLEKTIV VŠB-TU Ostrava. *Hutní keramika*. FMMI TANGER spol.s.r.o., 2003. 128 s.
- [6] MIKA, F. *Kvantitativní studium hustoty rozložení dopantu v polovodiči pomocí emise sekundárních elektronu*. Brno: VUT, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2007. 90 s. Vedoucí doktorské práce RNDr. Luděk Frank, DrSc.
- [7] MÍŠEK, B. *Polymery, keramika, kompozity*. VUT Brno, 1993. 155 s. ISBN 80-214-0521-X
- [8] ONDIK, H. M., McMURDIE, H. F. *Phase diagrams for Zirconium + Zirkonia Systéme*. Ohio: The American Ceramics Society Westerville. ISBN 1-57498-055-6.
- [9] POKLUDA, J., KROUPA, F. and OBDRŽÁLEK, L. *Mechanické vlastnosti a struktura pevných látek (kovy, keramika, plasty)*. Brno:PC-DIR, 1994. 385 s. ISBN 80-214-0575-9.
- [10] PTÁČEK, L., a kol.: *Nauka o materiálu I*. Brno: CERM, 2003. 516 s. ISBN 80-7204-283-1
- [11] PTÁČEK, L., a kol.: *Nauka o materiálu II*. Brno: CERM, 1999. 350 s. ISBN 80-7204-130-4
- [12] RICHERSON, D. W. *Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing and Use in Design*. New York: 1992. ISBN 0-8247-8634-3
- [13] TAYLOR, A. *X – Ray Metallography*: John Wiley & Sons, Inc. New York, London, 1961. Library of congress catalog card number: 61-5668. s. 253

b) Výzkumné zprávy:

- [14] KAVIČKA, F. aj.: *Matematické a experimentální řešení teplotního pole a chemické heterogenity odlitku z eucoru*, [Závěrečná výzkumná zpráva projektu GAČR 106/99/0728]. Brno: VUT FSI, 2001. xxx s.
- [15] WINKLER, Z., STRÁNSKÝ, K.: *Mikroanalýza speciální žáruvzdorné keramiky Al₂O₃-ZrO₂-SiO₂*, [Výzkumná zpráva 611-27]. Brno: Vojenský technický ústav ochrany, 1999. xxx s.
- [16] WINKLER, Z., STRÁNSKÝ, K.: *Mikroanalýza speciální žáruvzdorné keramiky Al₂O₃-ZrO₂-SiO₂* [Výzkumná zpráva 611 - 27 (část II)]. Brno: Vojenský technický ústav ochrany, 1999. xxx s.
- [17] WINKLER, Z., STRÁNSKÝ, K.: *Mikroanalýza speciální žáruvzdorné keramiky Al₂O₃-ZrO₂-SiO₂* [Výzkumná zpráva 611 - 27 (část III)]. Brno: Vojenský technický ústav ochrany, 2000. xxx s.

c) Příspěvky na konferencích:

- [18] KOTEK, V., PEŠLOVÁ, F., REINISCH, M., JANÍČEK, P. Experimental Investigation of Constitutive Characteristics of EUCOR materials. In *Engineering Mechanics 2001*, Svratka: 2001, 141 – 143 s. ISBN 80-85918-64-1.
- [19] PEŠLOVÁ, F. a STODOLA, J. Keramika EUCOR a její odolnost proti vybraným druhům opotřebení. In *Mezinárodní konference OPOTŘEBENÍ, SPOLEHLIVOST, DIAGNOSTIKA*. Brno: ISBN 80-85960-77-X, 2004, 83 – 86s.